Münster.1933.№39 Phil. Diss.

CHEMIE

Optische Untersuchungen an Quecksilbersalzen, insbesondere am Mercurijodid

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Westfälischen Wilhelms-Universität

zu Münster i. W.

Vorgelegt von

WALTER SKALLAU

aus

Köln a. Rh.

Tag der mündlichen Prüfung: 1. März 1930

Dekan: Prof. Dr. H. Wätjen

Referent: Prof. Dr. H. Ley

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Einleitendes 5

B. Messungen an den beiden Quecksilberperchloraten 5

1. Mercuriion in Wasser: 6
   a) Einfluß der Hydrolyse 7
   b) Das Band des Mercuriions 8
   c) Einfluß des Perchlorsäurezusatzes 9
2. Mercuriion in Alkohol: 11
   a) Einfluß der Hydrolyse 11
   b) Einfluß des Perchlorsäurezusatzes 12
3. Mercuroion: 12
   a) in Wasser 13
   b) in Wasser mit Perchlorsäurezusatz 13
   c) in Alkohol 14

C. Messungen an Mercurihalogeniden 15

1. Mercurihalogenide in Wasser und Alkohol 15
2. Mercurirhodanid und -cyanid 16
3. Ionenabsorptionskurven der Haloide 17
4. Mercurijodid: 18
   a) in Lösung:
      α) Farblosigkeit der Lösungen 19
      β) Einfluß der Lösungsmittel 19
   b) in Dampfform:
      α) Verhalten im Sichtbaren 20
      β) Verhalten im Ultravioletten 21
   c) im festen Zustand:
      α) Mercurijodidkristalle 23
      β) Vergleiche mit Kaliummercurijodid und Cupromercurijodid 24

D. Methodik 26

1. Präparate 26
2. Lösungsmittel 29
3. Messungen 30

E. Zusammenfassung 34

A. Einleitendes.

In der Reihe Be, Mg, Zn, Cd, Hg des Periodischen Systems der Elemente nimmt das letztgenannte eine Sonderstellung ein. Die überwiegende Zahl seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften weicht von denen der anderen Elemente der Reihe ab. Es ist somit erklärlich, daß den Verbindungen des Quecksilbers erhöhtes Interesse zugewandt wurde. Im Gegensatz zu den vier ersten Elementen tritt das Quecksilber in zwei verschiedenen Verbindungsstufen auf, in denen es zwar streng genommen immer zweiwertig vorkommt, die sich aber doch erheblich voneinander unterscheiden. In der zweiten Gruppe stehen sich unter den anorganischen Quecksilbersalzen zwei Klassen gegenüber: die Salze der Sauerstoffsäuren und die Halogenide. Bezüglich des Unterschiedes der beiden erinnere ich nur an die große hydrolytische und elektrolytische Dissoziation der ersten Klasse im Gegensatz zur zweiten und an die Fähigkeit der letzten, Komplexe der verschiedenartigsten Zusammensetzung einzugehen, die beim roten Jodid bis zur Autokomplexbildung führt. Auffällig ist hier auch die große Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Es erschien zweckmäßig, diese Verhältnisse durch quantitative absorptiometrische Messungen festzulegen, zumal schon früher derartige Messungen qualitativer Natur deutlich gezeigt hatten, daß die Art der Bindung für das physiko-chemische Verhalten des Salzes von ausschlaggebender Bedeutung sein müßte. In diesem Sinne sind von H. Ley spezielle Quecksilber-Kohlenstoff- und -Stickstoffbindungen zur Erklärung des eigenartigen Verhaltens angenommen worden. Unter den Haloiden fällt das Jodid besonders auf, deshalb ist ihm bei den Untersuchungen erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet worden. Durch absorptiometrische Messungen auch seines dampfförmigen Zustandes ist versucht worden, Klarheit in diese Verhältnisse zu bringen. Gleichzeitig ist das feste Salz in den Untersuchungsbereich mit einbezogen worden, wobei auch bekannte Komplexe wie Kaliummercurijodid und Cupromercurijodid mit verglichen worden sind.

B. Messungen an den beiden Quecksilberperchloraten.

Die festen Quecksilbersalze mit farblosen Anionen erscheinen unserem Auge farblos, sie absorbieren also im Ultraviolett. Eine besonders auffällige Ausnahme bildet das rote Mercurijodid. Sollte die

Absorption der farblosen Mercurisalze exakt charakterisiert werden, so mußten die Extinktionskoeffizienten der Salze unter möglichst verschiedenen Bedingungen besonders im ultravioletten Gebiete festgelegt werden.

Der sog. Extinktionskoeffizient k ist der mathematische Ausdruck für die Intensität der Absorption, er ist durch die Beziehung $J = J_0 \cdot 10^{-kd}$ gegeben. Hierin bedeuten J die Intensität der aus dem Körper austretenden Strahlung, J_0 die Intensität der in den Körper eintretenden Strahlung, d die Schichtdecke des absorbierenden Mediums in cm.

Ist c die Konzentration in Molen pro Liter, so wird $k/c = \varepsilon$ die Molarextinktion genannt. Die Beziehung $J = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}$ ist als Lambert-Beersches Gesetz bekannt. Ist ε von c unabhängig, so ist das Gesetz von Beer erfüllt; in diesem Falle ist $c_1 \cdot d_1 = c_2 \cdot d_2$, wo c_1 und d_1, ferner c_2 und d_2 zusammengehörige Werte von Konzentration und Schichtdicke bedeuten.

1. Mercuriion in Wasser.

Für die Betrachtung der löslichen Mercurisalze im allgemeinen und des Mercurijodides im besonderen war die Erforschung der charakteristischen Absorptionskurve des Mercuriions erstes Erfordernis.

Zur Festlegung der Ionenabsorption bedarf es eines stark bezw. vollständig dissoziierten Salzes. Da sich die Gesamtabsorption in verdünnten Lösungen bei völlig dissoziierten Salzen in erster Annäherung additiv aus der Absorption des Kations und Anions zusammensetzt[1]), so darf das Anion möglichst wenig Störungen[2]) verursachen, die etwa durch Komplexbildung oder durch rein elektrostatische Einflüsse auftreten könnten. Derartige Salze mit gering entwickelten Dipoleigenschaften sind die Perchlorate, wie die Erfahrung gezeigt hat; denn die Eigenabsorption des Perchlorations ist schwach und liegt unterhalb 1900 A.-E.[3]). Meine Messungen gingen aber nur bis in dieses Grenzgebiet. Die Ursache dieses Verhaltens ist darin zu suchen, daß im Perchloration $[ClO_4]'$ die Bindung des $[O^{--}]$-Anions durch das siebenfach positiv aufgeladene Chlor besonders fest ist, dieses Ion somit nach Fajans[4]) zu den wenig deformierbaren Ionen gehört. Im Einklang hiermit stehen die refraktometrischen und Dispersionsmessungen Heydweillers[5]), die letztgenannten ergaben außerordentlich kleine Werte.

Mercuriperchlorat ist schon einmal Gegenstand einer optischen Untersuchung gewesen, die allerdings rein qualitativer Natur war[6]). Es wurde festgestellt, daß in wäßriger Lösung Hydrolyse vorhanden ist, infolgedessen ein Zusatz von Perchlorsäure mit großer Wahr-

scheinlichkeit die Absorption des Mercuriions liefert, und daß dieses Ion in verdünnter Lösung ziemlich durchlässig ist.

Ich habe das Mercuriperchlorat eingehend quantitativ in wäßriger Lösung untersucht; des Interesses halber anschließend in alkoholischer Lösung. Dieses schien zum Vergleichen mit den übrigen Mercurisalzen angebracht; denn auch diese sind fast durchweg in alkoholischer wie in wäßriger Lösung gemessen worden. Da die Lösungen des Salzes freie Säure enthalten, wurde weiter untersucht, welchen Einfluß überschüssige Perchlorsäure in optischer Beziehung ausübt.

a) Einfluß der Hydrolyse.

Mercuriperchlorat ist, wie frühere Messungen gezeigt haben, sehr weitgehend elektrolytisch[7]), daneben aber auch hydrolytisch[8]) gespalten. Die Produkte der Hydrolyse, die basischen Salze, sind in Wasser gut löslich[7]), eine Tatsache, die schon früher aus der starken Elektroaffinität des Perchloratanions[9]) erklärt wurde. Nach allen diesen Eigenschaften mußte sich das Perchlorat somit besonders zur Untersuchung der dem Ion zukommenden Eigenabsorption eignen. In wäßriger Lösung war allerdings zu befürchten, daß die infolge der hydrolytischen Dissoziation gebildeten basischen Salze wie $Hg(OH)ClO_4$ u. a.[10]), d. h. sauerstoffhaltige Kationen, etwa $[Hg(OH)]^{\cdot}$ oder ähnliche Gebilde, sich optisch durch verstärkte Absorption bemerkbar machen würden. Da mit steigender Verdünnung dem Massenwirkungsgesetz zufolge die Hydrolyse, etwa nach der Gleichung:

$$Hg(ClO_4)_2 + H_2O \rightleftharpoons Hg(OH)ClO_4 + HClO_4$$

und damit die Konzentration an basischem Salz zunehmen muß, war zu erwarten, daß eine Überlagerung der Ionenabsorption durch die der neugebildeten Moleküle bezw. deren Zerfallprodukte eintrat, also keine reine Ionenabsorption resultierte. Es war somit zu vermuten, daß mit der Zunahme der Bildung dieser unerwünschten Nebenprodukte eine Abnahme der Durchlässigkeit einhergehen würde, also eine Verschiebung der Extinktionskurve nach Rot auftreten müßte.

Die photographische Photometrierung der rein wäßrigen Lösungen zeitigte jedoch folgende Ergebnisse:

1. Das Beersche Gesetz stimmt als solches nicht,
2. die Absorption wird durch steigende Verdünnung zum kurzwelligen Ultraviolett verschoben.

Es tritt also ein Effekt mit noch unbekannter Ursache auf, der der Hydrolyse zunächst entgegenwirkt. Dadurch nun, daß sich die beiden oben genannten Tatsachen überlagern, wird das System kompliziert.

Um eine gute Übersicht der Gesamtverhältnisse zu bekommen, habe ich die Messungen über einen großen Konzentrationsbereich ausgedehnt und somit über ein großes Wellenlängengebiet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Figur 1 graphisch und in Tabelle 1 numerisch niedergelegt*). Der Konzentrationsbereich erstreckt sich von 0,9798 bis 0,00097 molar; das Absorptionsgebiet umfaßt die Wellenlängen von $\lambda = 3150$ bis zu $\lambda = 1850$ Å.-E. Aus Figur 1, (Tabelle 1), ist ersichtlich, daß die $\sim 0{,}1$ molare Lösung sich nicht an die molare anschließt (Kurve 1 an Kurve 2). Die Differenz beträgt etwa 30 Å.-E. im Durchschnitt bei den Punkten, die auf Grund des Gesetzes von Beer identisch sein müßten. Diese Abweichungen von der Proportionalität zwischen Absorption und Konzentration werden beim Übergang von der $\sim 0{,}1$ molaren Lösung zur $\sim 0{,}01$ molaren (Kurve 2 und 3) schon erheblich geringer, die Differenz beträgt hier nur noch 10—20 Å.-E. Beim Übergang zur nächst höheren Verdünnung kehrt sich die Erscheinung sogar um (vgl. Kurve 3 mit 4). Bis zu den 0,01 molaren Lösungen wurde der ultraviolettverschiebende Effekt in seiner optischen Wirkung immer geringer, um bei der 0,001 Lösung in eine Rotverschiebung überzugehen. Diese Tatsache der Umkehr in der Verschiebungsrichtung habe ich wiederholt an verschiedenen Präparaten beobachten können, immer beim Übergang von der 0,01 molaren Lösung zur 0,001 molaren.

Die letztgenannte Erscheinung könnte ein Hinweis dafür sein, daß erst bei hohen Verdünnungen die Hydrolyse a l l e i n einen optischen Effekt hervorruft, nämlich den der Verschiebung der Absorption zum Rot, wie er schon für die größeren Konzentrationen zu erwarten gewesen wäre.

b) Bandandeutung beim Mercuriion.

Beim weiteren Verfolg der 0,001 molaren Mercuriperchloratlösung bis zu $\lambda = 1850$ Å..-E. etwa herunter machte ich die bemerkenswerte Feststellung, daß dieses Salz unter diesen Bedingungen (rein wäßrige Lösung, ohne Säurezusatz) ein Band besitzt (Figur 1, Kurve 4 a, Tabelle 1). Es liegt bei $\log \varepsilon = 3{,}79$ und $\lambda = 2050$ bis 1950 Å.-E. Um zu entscheiden, ob das Band von den basischen Salzen herrührt, die infolge der Hydrolyse entstehen, oder dem Mercuriion zuzuschreiben ist, untersuchte ich eine 0,0022 molare $Hg(ClO_4)_2$-lösung mit 0,5 molarem $HClO_4$-Zusatz. Das Band trat wieder auf, wie Figur 3, Kurvenabschnitt 4, (Tabelle 3), zeigt, und zwar bei etwas kleineren Extinktionen. Es ist allerdings flach. Zu $\log \varepsilon = 3{,}489$ gehören die λ-werte 2090, 2025, 1970 Å.-E. Für die später zu betrachtenden

*) Mit Rücksicht auf die hohen Kosten sind die Figuren fortgelassen; dafür ist am Schluß in den Tabellen das Zahlenmaterial gebracht, auf Grund dessen die Figuren gezeichnet worden sind.

theoretischen Absorptionskurven der Halogene des Quecksilbers ist u. a. auch dieser Teil der Mercuriionenkurve verwandt worden.

Auffällig ist an der Gesamtheit der Absorptionskurven der Mercuriperchloratlösungen die große Differenz zwischen einfach und zehntel molaren Lösungen. Eine einfach molare Lösung stellt aber immerhin schon einen konzentrierten Zustand dar. In einem solchen Falle besitzen die Ionen einen Aktionsradius des Kraftfeldes, der kleiner ist als in verdünnteren Lösungen; die von den Ionen ausgehenden elektrostatischen Wirkungen verstärken sich erheblich, derart, daß auch die Anionen sich mit einem „Störungseffekt" beteiligen können, der sich in diesem Falle durch Verstärkung der Absorption äußert.

c) Einfluß des Perchlorsäurezusatzes.

Zu Anfang dieser Betrachtungen habe ich auf die starke Hydrolyse des Perchlorates hingewiesen. Diese kann durch einen Zusatz von Überchlorsäure zurückgedrängt werden. Hiermit ist eine Abnahme der basischen Salze in der Lösung bedingt, die sich optisch in einer Zunahme der Durchlässigkeit geben müßte, was durch meine Versuche bestätigt wurde. Die Erscheinungen wurden an einer 0,1 molaren wäßrigen Mercuriperchloratlösung genauer verfolgt. (Vgl. für die folgenden Betrachtungen Figur 2, Tabelle 2.) Es ergab sich an Tatsachen:

Mit stetig zunehmendem Säuregehalt der Mercuriperchloratlösung nimmt die Absorption ab (Kurven 2 bis 9); das geht bis zu einer Grenze des Säuregehaltes, der nach meinen Messungen bei etwa 0,6 molar liegt (Kurve 9). Eine weitere Erhöhung der Konzentration der Perchlorsäure in der Lösung des Mercuriperchlorates zeigt deutlich eine rückläufige Bewegung der Extinktionskurven an. Beträgt z. B. der Säurezusatz das Zehnfache der Mercuriionenkonzentration (1,14 molar), so ist diese dem einfach molaren Gehalt an Überchlorsäure entsprechende Extinktionskurve etwa um 25—30 Å-E. undurchlässiger als diejenige mit 0,6 molarem Zusatz. (Kurve 10 zwischen den Kurven 9 und 1.) Wird der Gehalt an Perchlorsäure in der Lösung so hoch, daß die Säurekonzentration z. B. 10,26 ist (ca. 70%ige Säure), so erreicht die Verschiebung der Extinktionskurve offenbar das Maximum (Kurve 11); die Absorption ist weit stärker als die der Lösung des Salzes ohne Säurezusatz. Die Differenz zwischen Kurve 1 und 11 beträgt etwa 30 Å.-E. (Nach anderen Messungen beträgt die Differenz zwischen der Absorption säurefreier zehntelmolarer wäßriger Lösungen und solcher gleicher Quecksilberionenkonzentration in konzentrierter Perchlorsäure 50 Å.-E. Es scheint der Umstand eine erhebliche Rolle zu spielen, daß die Säurekonzentration 9, 10 oder 11 molar ist.) Die Gesamtdistanz der beiden Grenzkurven (Kurve 9

und 11) — der durchlässigsten und der stärkstabsorbierenden — mißt 110 Å.-E.

Die Tatsache der rückläufigen Bewegung, hervorgerufen durch steigenden Säuregehalt, findet ihre wahrscheinlichste Erklärung in der Annahme der Bildung einer komplexen Säure von größerer Absorption. Quecksilbersalze neigen zur Komplexbildung, hier wären Verbindungen von der Zusammensetzung

$$H[Hg(ClO_4)_3] \text{ oder } H_2[Hg(ClO_4)_4]$$

möglich.

Diese Beobachtung dürfte einige Bedeutung besitzen, denn die Tendenz der Perchlorate, Komplexe zu bilden, ist im allgemeinen sehr gering, wie aus dem Fehlen gut charakterisierter fester Komplexe geschlossen werden kann; ganz abgesehen davon, daß von den Mercurisalzen gerade das Mercuriperchlorat sich normal verhält, wie absorptiometrische[11]) und elektrometrische[12]) Messungen schon früher gezeigt haben.

Am Cupriperchlorat hat Heidbrink[13]), am Ferriperchlorat Dieckmann[14]) eine ähnliche Verschiebung der Absorption feststellen können bei Verwendung von konzentrierter Perchlorsäure als Lösungsmittel, die sich ebenso wie oben angeführt, erklären läßt. Die Unterschiede zwischen der Ionenkurve und der der Lösung des Komplexes betragen beim Cupriperchlorat 100 bis 280 Å.-E. für $\log \varepsilon = 1{,}0$, beim Ferriperchlorat 450 Å.-E. für $\log \varepsilon = 1{,}0$.

Auch die prinzipielle Art der Unstimmigkeit des Gesetzes von Beer bei Mercuriperchlorat, d. h. die Tatsache, daß die ε-werte mit steigender Konzentration wachsen, hat Analoga, z. B. beim Kupferperchlorat[15]) und beim Silberperchlorat[16]). Am erstgenannten Salz sind die Abweichungen von derselben Größenordnung wie beim Mercuriperchlorat, 30 Å.-E.; beim zweitgenannten fallen sie schon in den Meßfehlerbereich (10 Å.-E.).

Nach diesen Voruntersuchungen über den Einfluß eines Säurezusatzes an 0,1 molarer Mercuriperchloratlösung dehnte ich die Messungen über einen weitgehenden Konzentrationsbereich aus, und zwar

1. mit einer Mercuriperchloratkonzentration von 0,1 bis 0,001 molar und einem Perchlorsäurezusatz von 0,5 molar;
2. mit einer Mercuriperchloratkonzentration von 1 molar bis 0,001 und einem Säurezusatz von der Molarität 1 in der zu messenden Lösung.

In den Figuren 3 und 4 sind die Ergebnisse wiedergegeben (vgl. auch Tabelle 3 und 4). Eine Ungültigkeit des Gesetzes von Beer konnte für die erste Meßreihe nicht mehr mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. Die Punkte, die auf Grund des Gesetzes von Beer identisch sein müßten, stimmen tatsächlich innerhalb des Meßfehler-

bereiches überein, wie aus Figur 3 ersichtlich ist. Anders dagegen liegt der Fall bei der zweiten Reihe (Figur 4). Hier findet mit zunehmender Quecksilberverdünnung eine stetige Verschiebung der Absorption zum kurzwelligen Ultraviolett statt. Am stärksten ist der Unterschied zwischen der einfach molaren und der 0,1 molaren Lösung (Kurve 1 und 2 der Figur 4). Mit steigender Verdünnung werden die Differenzen geringer, vgl. Kurve 2 mit 3 und Kurve 3 mit 4. Für die beiden letzten Konzentrationsbereiche (0,01 und 0,001) liegen sie innerhalb der Fehlergrenze. Das Kurvensystem der Figur 4 zeigt Ähnlichkeit mit dem des reinen Mercuriperchlorates.

Bei der Untersuchung der 0,1 molaren rein wäßrigen Lösungen sowohl wie bei denjenigen mit einem bestimmten Perchlorsäurezusatz zeigte es sich, daß eine geringfügige Schwankung in der Reproduzierbarkeit auftrat (etwa 15 Å.-E.). Messungen, die ich an 0,001 molaren Lösungen vornahm, bestätigten die eben erwähnte Inkonstanz nicht. Der Säurezusatz variierte ziemlich stark, von 0,5 molar bis zu 5 molar etwa, wie aus Tabelle 5 zu ersehen ist. Auf Grund meiner experimentellen Daten nehme ich an, daß die Extinktionskurve, die mit einem Gehalt von 0,5 molarer Perchlorsäure gewonnen wurde, in erster Annäherung als die des reinen Ions angesehen werden kann. Diese Annahme ist sicher richtig für den Konzentrationsbereich der 0,001 molaren Lösungen.

2. Mercuriperchlorat in Methylalkohol.

Die zweite Gruppe von Perchloratmessungen, nämlich die in alkoholischer Lösung, ist nicht so eingehend wie die vorher beschriebenen Reihen durchgeführt worden. Zunächst seien die Messungen mit methylalkoholischen Lösungen kurz besprochen.

a) Einfluß der Hydrolyse.

Die Kurvensysteme Mercuriperchlorat in Wasser und in Methylalkohol zeigen offenbar beide prinzipielle Ähnlichkeiten. Das alkoholische System (vgl. Figur 5, Tabelle 6) beginnt mit einer Verschiebung der Absorption nach Ultraviolett beim Übergang von der Konzentration 1 molar zu 0,1 (Kurve 1 und 2). Nun setzt aber hier schon die rückläufige Bewegung ein, d. h. die Zunahme der Absorption beim Übergang von 0,1 zu 0,01 molar, um mit steigender Verdünnung immer stärker zu werden (vgl. die Kurven 2 bis 4). Die oben mitgeteilten Ergebnisse bezüglich der Absorption in wäßriger Lösung werden also hier wieder angetroffen. Die Kurven des alkoholischen Systems sind gegen die des wäßrigen zum Rot verschoben. Werden nur die Konzentrationen von 0,1 bis 0,001 betrachtet, so könnte dies Verhalten als das normalere angesehen werden im Vergleich zu den rein

wäßrigen Lösungen, nämlich mit steigender Verdünnung nimmt die Hydrolyse zu, wie die optischen Messungen zeigen.

b) Einfluß des Perchlorsäurezusatzes.

Ganz anders und offensichtlich verwickelt werden die Verhältnisse bei der letzten mit Mercuriperchlorat angestellten Untersuchungsreihe, nämlich beim Zusatz von Perchlorsäure zu der alkoholischen Lösung. Diese Serie läßt sich in keiner Weise mit den bisher betrachteten Systemen vergleichen. Aus Figur 5 (Tabelle 7) ist klar ersichtlich, daß mit zunehmender Verdünnung eine sprunghafte Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen zu erfolgt! Die Kurven 6 bis 8 zeigen eine Unstetigkeitsstelle.

Zur Erklärung dieser merkwürdigen Verhältnisse konnte zunächst an eine Reaktion zwischen Perchlorsäure, einem starken Oxydationsmittel, und Methylalkohol gedacht werden, wobei Aldehyde und Säuren, also stark absorbierende Verbindungen hätten entstehen müssen, was aber nicht festgestellt werden konnte. Wahrscheinlich ist die Annahme, daß sich das Mercurisalz an der Reaktion beteiligt und eine teilweise Mercurierung des Alkohols stattgefunden hat, wobei vielleicht die Bestrahlung mit kurzwelligem Licht eine beschleunigende Wirkung ausübt. Eine Klärung dieser Verhältnisse kann nur eine eingehende Untersuchung bringen, die vorzunehmen nicht im Rahmen dieser Arbeit lag.

3. Mercuroion..

Im Anschluß an die Mercuriperchloratuntersuchungen war es von Interesse, das Mercuroperchlorat zu messen, um so mehr, als es sich bei diesem Salz um das für optische Messungen am besten zugängliche Mercurosalz handelt. Diese Messung erbringt gleichzeitig einen Beitrag zu der Konstitution des Mercuroions, das nach Versuchen von Ogg[17]) über Gleichgewichte zwischen Mercuro- und Silbersalzen, sowie auf Grund von Messungen elektromotorischer Kräfte an geeigneten Konzentrationsketten als zweiwertiges Ion $(Hg_2)^{\cdot\cdot}$ aufzufassen ist. Im Sinne von Abegg und Bodländer[18]) ist das Mercuroion bekanntlich als Komplexion aufzufassen, d. h. als ein durch ein Quecksilberatom verstärktes Mercuriion $(Hg....Hg)^{\cdot\cdot}$, worauf auch die leichte Bildung (und der Zerfall) der Mercuroionen aus (bezw. in) Quecksilber und Mercuriion hinweist. Diese Ansicht wird auch durch das optische Verhalten gestützt. Es hat sich als eine ziemlich allgemein gültige Regel erwiesen, daß niederwertige Ionen schwächer absorbieren als höherwertige, besonders im Ultraviolett.. Das ist z. B. der Fall bei $Co^{\cdot\cdot}$ und $Co^{\cdot\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$[19]), $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$[20]). Enthielten nun Mercurosalze einwertiges Quecksilber, d. h

das Ion $Hg^{\cdot}$, so sollten sie schwächer als Mercurisalze absorbieren. Tatsächlich obsorbieren die Mercurosalze aber wesentlich stärker als die Mercurisalze, was für eine völlig andere Konstitution der erstgenannten spricht. Ob es sich bei diesen Effekten um Deformationserscheinungen der Elektronenbahnen des Mercuriions durch die Nähewirkung des Quecksilberatoms handelt, läßt sich nicht mit Sicherheit feststellen. Bestätigungen haben Baker[21]) und Beckmann[22]) geben können durch Dampfdichtebestimmungen am Hg_2Cl_2 und Molekulargewichtsbestimmungen in geschmolzenem Mercurichlorid als Lösungsmittel.

a) Absorption in Wasser.

Figur 6 gibt die Verhältnisse meiner absorptiometrischen Messungen wieder (Tabelle 8). Die Konzentration variiert von 1 molar bis zu 0,001, bezogen auf Hg_2, Lösungsmittel ist Wasser. Kurve 1. Ich erhielt folgende Resultate:

1. Die Absorption ist bedeutend stärker als beim Mercuriperchlorat,
2. tritt ein Band auf,
3. stimmt das Beersche Gesetz,
4. bewirken Zusätze von Perchlorsäure keine Verschiebung der Extinktionskurve; der Einfluß der Hydrolyse tritt optisch nicht nachweisbar hervor.

Mit anderen Worten: es handelt sich bei diesem Salz um eine gänzlich anders geartete Verbindung.

Parallelen bezw. Stützen für diese Anschauung und Tatsache sind z. B. darin zu erblicken, daß bei früheren Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit des Mercuroperchlorates dessen Hydrolyse geringer befunden wurde als die des Mercurisalzes. Sie beträgt für T = 25° und eine 0,1 äquivalente Lösung: 0,034[23]), d. h. das Salz ist unter diesen Umständen zu 3,4% hydrolysiert[24]).

b) Absorption in Wasser mit Perchlorsäurezusatz.

Analog zu den Untersuchungen über den Einfluß eines Säurezusatzes bei 0,1 molaren Mercuriperchloratlösungen habe ich auch beim Mercuroperchlorat eine 0,1 molare Lösung, und zwar mit 0,5 und 1 molarem Perchlorsäurezusatz gemessen.

Tabelle 9. Die auftretenden Abweichungen von der Kurve der säurefreien Lösung liegen vollkommen innerhalb des Meßfehlerbereiches (10 Å.-E.). Ein Versuch, eine 0,1 molare Lösung in konzentrierter Perchlorsäure darzustellen, mißlang; es ließ sich nur eine solche von 0,0137 Molarität anfertigen. Diese Lösung zeigt allerdings eine Abweichung von der Kurve der säurefreien Lösung, und zwar insofern, als sie größere Undurchlässigkeit wiedergibt (vgl. Kurve 1 mit 3 der Figur 6). Die Richtung ist ebenfalls anders als

die der reinen Lösung. Die Absorption verläuft steiler. Möglicherweise hat auch hier unter dem Einfluß der starken Säurekonzentration eine Komplexbildung stattgefunden (vgl. auch Tabelle 10).

c) Absorption in Methylalkohol.

Beim Verfolgen der Absorption der wässrigen Mercuroperchloratlösung bis zur Grenze der Durchlässigkeit des Quarzspektrographen zeigte die Auswertung der Aufnahmen ein deutlich ausgeprägtes Band und gerade auf der Grenze ein Minimum. Um dieses ganz zu gewinnen, benutzte ich bei einer zweiten Aufnahmereihe Methylalkohol als Lösungsmittel. Ich ging hierbei von der Überlegung aus, daß wahrscheinlich ein Wechsel des Lösungsmittels von Wasser zu Methylalkohol eine Verschiebung der Extinktionskurve nach Rot bewirken würde, wie das für manche Stoffe nachgewiesen ist. Einen entsprechenden Hinweis gaben die alkoholischen Lösungen des Mercuriperchlorates und der Halogenide.

Tatsächlich trat die erwartete Parallelverschiebung ein. (Figur 6, Kurve 2, Tabelle 11). Der Charakter der neuen Extinktionskurve gleicht absolut dem der durch die wäßrige Lösung erhaltenen Aufzeichnung. Dadurch bekam ich also das Band vollständig in den mit der Quarzoptik erreichbaren Teil des Ultraviolett. Der einzige Unterschied der beiden Kurven 1 und 2 besteht in einer geringen Verbreiterung der Bande des Salzes in alkoholischer Lösung. Durch eine spätere Untersuchung des Mercuroperchlorates in wäßriger Lösung mit einer Flußspatoptik bekam ich ebenfalls das Band wieder; nach kurzen Wellen folgt eine Grenzabsorption bis zum Ende des Meßbereiches etwa bei 1830 Å.-E., die quantitativ nicht festgelegt wurde. Der analoge Verlauf der Kurven in Wasser und in Methylalkohol ist ein Hinweis darauf, daß die beim Mercurisalz in Alkohol auftretenden Störungen in der Mercuroreihe fortfallen.

Das gleiche Band muß natürlich in den Lösungen anderer Mercurosalze auftreten. Ich untersuchte daraufhin flüchtig eine Lösung von Mercuronitrat, die, wie Tabelle 12 zeigt, ein flaches Band im gleichen Wellenlängenbereich von λ = 2500 bis 2100 Å.-E. aufweist. Die Verflachung und Erhöhung der Lage gegenüber dem Mercuroperchlorat ist möglicherweise auf die Gegenwart von Salpetersäure zurückzuführen, die der Lösung des Mercuronitrates beigefügt worden war, um die Hydrolyse zurückzudrängen. Die Konzentration der Säure war 0,00013 molar in der zur Untersuchung gelangenden Lösung. Eine Überlagerung durch das zweite Band des Nitrations dürfte nicht in Frage kommen, da nach Untersuchungen von Scheibe[25]) das zweite Maximum erst bei λ = 1936 Å.-E. ($\log \varepsilon$ = 4,08) liegt.

C. Messungen an Mercurihalogeniden.

Die Mercurihalogenide stehen hinsichtlich ihres rein chemischen wie auch ihres optischen Verhaltens im Gegensatz zu den übrigen Mercurisalzen (Salzen der Sauerstoffsäuren), besonders dem Perchlorat. Die Absorptionsverhältnisse liegen hier nicht so einfach wie beim Mercuriion, es gilt das Gesetz der Additivität der Ionenabsorptionen nicht mehr, auch nicht in verdünnten Lösungen. Charakteristisch ist für diese Gruppe von Salzen ihre geringe Dissoziation in Wasser. Die Konstante der elektrolytischen Dissoziation für $HgCl_2$ z. B. beträgt nach dem Schema

$$\frac{[Hg^{\cdot\cdot}] \times [Cl']^2}{[HgCl_2]}$$

im Durchschnitt etwa 1×10^{-14}, wie Leitfähigkeitsmessungen und Verteilungsversuche ergeben haben[26]). Die Hydrolyse ist sehr gering, sie beträgt für $v = 256 : 1{,}4\%$[27]); mit steigendem Molekulargewicht der Haloide wird sie noch erheblich kleiner. Diese Salze sind zu den typischen Pseudosalzen zu rechnen, als deren Charakteristikum das Fehlen einer weitgehenden elektrolytischen Dissoziation angesehen wird, ganz im Gegensatz zu der betr. Säure (Halogenwasserstoffsäure sehr stark bezw. nach der Auffassung der neuen Dissoziationstheorie von Bjerrum, Debye u. a. vollständig dissoziiert, die Haloide des Quecksilbers dagegen nur geringfügig). Die den Mercurihaloiden zukommenden Extinktionen sind somit für das Molekül charakteristisch.

1. Mercurihaloide in Wasser und in Methylalkohol.

Ich habe diese Salze in Wasser und in Methylalkohol gemessen. Im erstgenannten Lösungsmittel sind sie schlecht, gut dagegen im zweiten löslich[28]). Die Löslichkeit in Wasser nimmt ab vom Chlorid mit steigendem Atomgewicht zum Jodid, wo sie nur noch etwa 0,00013 molar ist. Wegen der Geringfügigkeit der Hydrolyse war ein diesbezüglicher optischer Effekt nicht nachzuweisen.

Die Extinktionskurven der drei Halogenide zeigen in wäßriger wie in alkoholischer Lösung übereinstimmenden Verlauf (Figur 7, Tabellen 13—15. Wegen der Unsicherheit der Löslichkeit des HgJ_2 in H_2O ist diese Extinktionskurve hier zunächst fortgelassen.). Die Absorption nimmt vom Chlorid (Kurve 1, Tabelle 13) zum Jodid, (Kurve 3, Tabelle 15), kontinuierlich zu. Was die gegenseitige Lage der drei Extinktionskurven anbelangt, so muß bemerkt werden, daß die Differenz der Absorption, gemessen in Å.-E., zwischen Bromid und Jodid größer ist als zwischen Chlor- und Bromverbindung, und zwar derart, daß die erstgenannte Differenz gleich dem anderthalb-

fachen Betrag der zweiten ist; z. B. ist für $\log \varepsilon = 1{,}0$ die Differenz Cl-Br-verbindung 420 Å.-E., die der Br-J-verbindung 650 Å.-E.

Für alle drei Halogenide gilt in beiden Lösungsmitteln das Beersche Gesetz. Die alkoholischen Lösungen weichen von den wäßrigen bei kleinen Extinktionen kaum ab, mehr jedoch bei $\log \varepsilon = 2$, bezw 2,5. Diese Tatsache dürfte wohl dem spezifischen Einfluß des Methanols zuzuschreiben sein, den Scheibe[29]) nach eingehenden Messungen quantitativ untersucht hat. Eine große Rolle spielt die Dipoleigenschaft des Lösungsmittels. Die Tendenz zur Solvatisierung veranlaßt eine Verschiebung des Schwerpunktes der Bande[30]). Das zeigt sich deutlich beim Jodquecksilber und scheint auch bei den beiden anderen Haloiden der Fall zu sein. Die alkoholischen Lösungen sind undurchlässiger.

Alle drei Halogene besitzen mindestens ein Band. Zugehörige Werte von ε und λ sind:

für das Chlorid	$\log \varepsilon \sim 3{,}6$	$\lambda \sim 2045$ Å.-E.	in Wasser
für das Bromid	$\log \varepsilon \sim 3{,}62$	$\lambda \sim 2260$ Å.-E.	in Wasser
für das Jodid	$\log \varepsilon \sim 3{,}5$	$\lambda \sim 2640$ Å.-E.	in Wasser
und	$\log \varepsilon \sim 3{,}8$	$\lambda \sim 2690$ Å.-E.	in Methylalkohol

Vom Chlorid zum Jodid ist, wie auch aus der Figur 7 ersichtlich, zunehmende Bandtiefe[31]) zu beobachten.

Das erste Band des Quecksilberjodids ist schon von Ley[32]) entdeckt worden. Als meine Untersuchungen über das Jodid im Gange waren, erschienen die Arbeiten von Scheibe[33]) über die Quecksilberhaloide. Scheibe hat das Jodid in Äthanol gemessen und ein zweites Band bei $\log \varepsilon$ (max.) 4,08 und λ (max.) $\sim$ 2140 Å.-E. gefunden.

Schließlich sei noch auf einen Vergleich zwischen dem Chlorid und dem Perchlorat, d. h. dem Mercuriion aufmerksam gemacht (vgl. Fig. 7, Kurve 1 a aus Tab.13 m. K. 8 aus Tab.3). Beide Kurven unterscheiden sich in dem Sinne, daß das undissoziierte Haloid undurchlässiger ist als das Ion. Eigentümlich ist die Tatsache, daß das flache Band bei beiden Salzen, die sich hinsichtlich ihrer physikochemischen Eigenschaften gegensätzlich verhalten, in demselben Wellenlängenbereich liegt, nämlich von $\lambda = 2100$—1900 Å.-E. geht.

2. Mercurirhodanid und -cyanid.

Im Anschluß an die eigentlichen Halogene des Quecksilbers sind zwei Verbindungen gemessen worden, die sich in ihrem physikochemischen Verhalten den erstgenannten ganz oder teilweise wenigstens eingliedern. Den Haloiden am nächsten steht das Rhodanid. Optisch gliedert es sich in die Reihe der drei Pseudosalze derart ein, daß seine Extinktionskurve zwischen die des Bromides und Jodides zu

liegen kommt (vgl. Figur 7, Kurven 4 a und 4 b, Tabelle 16). Dieser Befund ist auch für andere Daten phykalischer bezw. physiko-chemischer Natur anzutreffen. Es liegt im Mercurirhodanid ebenfalls ein Pseudosalz vor. Der Kurvenverlauf (Kurve 4 a) zeigt, daß von $\log \varepsilon = 3{,}308$ (i. Å.-E. λ von 2944 bis 2534) eine Unstetigkeitsstelle vorliegt (Band ?); bei $\log \varepsilon \sim 4{,}24$ und $\lambda \sim 2210$ Å.-E. ist das Maximum eines Bandes vorhanden, dem sich unterhalb 1850 ein zweites anzuschließen scheint.

Das zweite, anschließend gemessene Salz, das Mercuricyanid, verhält sich völlig abweichend von den vorauf beschriebenen Salzen. Es ist stark durchlässig, wie aus Kurve 5 der Figur 7 hervorgeht (Tabelle 17). Die wäßrige wie methylalkoholische Lösung zeigt denselben einfachen Verlauf einer Grenzabsorption (5 a und 5 b). Dies setzt sich unterhalb 2160 Å.-E. fort bis $\lambda = 1890$ Å.-E., wie qualitative Messungen bewiesen haben. Es ist kein Band vorhanden.

Da Mercuricyanid bekanntlich stark zu Komplexbildung neigt, wurden in dieser Richtung einige Versuche angestellt, die zeigen sollten, ob und wie stark sich die Komplexbildung in optischer Hinsicht äußern würde. Es wurden Gemische von Mercuricyanid und Kaliumchlorid gemessen, in denen Komplexe wie $K[Hg(CN)_2Cl]$ und $K_2[Hg(CN)_2Cl_2]$ vorhanden sind. Die Zusammensetzungen der Lösungen waren a) 1 KCl + 1 $Hg(CN)_2$, b) 2 KCl + 1 $Hg(CN)_2$; die Mercuricyanidkonzentration betrug in beiden Fällen im Gemisch 0,3325 molar, die Konzentration des Kaliumchlorids bei a) 0,3325, bei b) 0,665 molar.

Durch die Messung ergab sich, daß in Lösung etwas ganz anderes als reines KCl und $Hg(CN)_2$ nebeneinander vorlag. Beide Stoffe sind sehr durchlässig, es hätte bei Ausbleiben einer chemischen Reaktion, in diesem Falle der Komplexbildung, die Kurve des $Hg(CN)_2$ resultieren müssen (Kurve 5 a); höchstens eine geringfügige Verschiebung nach Rot hätte auftreten dürfen. Statt dessen trat ein gänzlich anderer Verlauf der Extinktionskurven ein (Figur 7, Kurven 6 und 7, vgl. auch Tabelle 18). Die beiden Komplexsalzlösungen zeigen Ähnlichkeit untereinander. Sie absorbieren stärker als reines $Hg(CN)_2$. Die Absorption nimmt mit steigender Komplexsalzbildung zu. Die hier vorliegenden Verhältnisse wurden vorläufig nicht weiter verfolgt.

3. Ionenabsorptionskurven.

Meine Messungen an den besprochenen Pseudosalzen haben eine quantitative Bestätigung der Ansichten über diese Verbindungen erbracht, die schon früher von Ley[34]) im Anschluß an seine qualitativen Untersuchungen aufgestellt worden waren. Hiernach ist die Lichtabsorption von Mercurisalzen in hohem Maße von der Art der Bindung abhängig..

Bei den Pseudosalzen bilden sich spezifische, besonders feste Bindungen, als dessen Folge die geringe elektrolytische Dissoziation auftritt. Bei der Verbindungsbildung findet ein starker Affinitätsverbrauch statt, das zur Bildung eines Ions notwendige Wasser kann nicht direkt an das Metall herantreten. Es kann mit Werner[35]) die Annahme gemacht werden, daß der eigentlichen elektrolytischen Dissoziation zunächst die Bildung eines Hydrates, d. h. einer Aquoverbindung: $[Me(OH)_2]X_2$ vorausgehen muß. Die spezifische Atom- oder Radikalaffinität[36]) äußert sich bei $HgCl_2$, $HgBr_2$, $Hg(SCN)_2$ und HgJ_2 optisch in einem starken bathochromen Effekt[37]). Im Gegensatz dazu weist das $Hg(CN)_2$ einen hypsochromen Effekt[38]) auf, den Ley der Metallkohlenstoffbindung zuschreibt.

In diesem Zusammenhange ist es nun von Interesse, die tatsächlich für die Mercurihaloide gefundenen Extinktionskurven mit denjenigen zu vergleichen, die durch Addition der den Ionen zukommenden Extinktionen entstehen; z. B. $Hg^{\cdot\cdot} + 2J'$ für jede in Frage kommende Wellenlänge.

Die Kationenabsorption ist gegeben durch die Perchloratmessungen mit 0,5 molarem Säurezusatz, die der Anionen resultiert aus den entsprechenden Alkalisalzen[39]); in dem zu betrachtenden Bereiche kann die Absorption des Alkalimetallions vernachlässigt werden.

Die Betrachtungen mögen beim Mercurijodid durchgeführt werden. Aus Figur 8 (Tabelle 19) ist ersichtlich, daß ein großer Unterschied zwischen der „Ionenkurve" $Hg^{\cdot\cdot} + 2J'$ (Kurve 1) einerseits und der tatsächlich gefundenen (Kurve 2, Tabelle 15 bezw. 20) andererseits besteht. Die Ionenkurve weicht kaum von der des Jodions ab (Kurve 4). Es ist ein Pseudosalz entstanden, dessen Bildung von einem starken bathochromen Effekt optisch begleitet wird; beträgt doch die Differenz zwischen der theoretischen Mercurijodidkurve und der tatsächlich gefundenen 450 Å.-E. im Maximum der beiden ersten Bänder. Würden diese Betrachtungen auf die entsprechenden Kurven für das $HgCl_2$ und $HgBr_2$[40]) angewendet, so ergäben sich dieselben prinzipiellen Unterscheidungsmerkmale: Erniedrigung der Bande, Verflachung der Bande, starke Rotverschiebung.

Diese Tatsachen sind ein Beweis dafür, daß es sich hier um die Molekularabsorption handelt, was ja auch von vornherein zu erwarten war.

4. Mercurijodid.

Eine eingehende Betrachtung soll im Folgenden dem Mercurijodid gewidmet werden[41]). Ich habe diese Verbindung im gelösten, dampfförmigen und festen Zustand untersucht.

a) Mercurijodid in Lösung.

α) Farblosigkeit der Lösungen.

Die methylalkoholischen Lösungen des HgJ_2 sind farblos. Frühere Mitteilungen über die Löslichkeit von Rohland[42]), Bruyn[43]), Sherril[44]) u. a. machen keine Angaben über die Farbe der Lösung. Lediglich eine Arbeit von Herz[45]) erwähnt die Farblosigkeit. Demgegenüber stehen die Mitteilungen von Beckmann[46]), Kastle[47]) [48]), Sulc[49]) und Smits[50]), die eine gelbe Farbe der Lösung angeben. Letzterer behauptet sogar, daß alle Forscher gelbe Farbe der Lösungen mitteilen[50]). Das stimmt nicht, wie die von mir angeführte Literaturstelle[45]) beweist. Versuche, die Ley[51]) in dieser Richtung vornehmen ließ, ergaben einmal eine beträchtliche Löslichkeit des roten Mercurijodides in Methylalkohol bei höherer Temperatur — bei 180° — 36%; bei 145° — 21%, zweitens Farblosigkeit der Lösungen. Da ich nirgendwo in der Literatur quantitative Bestimmungen zur Klärung der Frage nach der Farbe finden konnte, bestimmte ich den Extinktionskoeffizienten von Lösungen, die annähernd gesättigt waren, mit Hilfe des Spektralphotometers von König-Martens. Die untersuchte Lösung war 0,06485 molar. Die erhaltenen Extinktionen waren, wie ich vermutete, sehr klein, und zwar beträgt der dekadische Extinktionskoeffizient für

λ : 4050 Å.-E.	1.196×10^{-3}
λ : 4360 Å.-E.	6.525×10^{-4}
λ : 5460 Å.-E.	5.692×10^{-4}.

Diese Werte sind aber von derselben Größenordnung, wie sie auftreten auch an farblosen Medien bei Anwendung langer Beobachtungsröhren. Durch die nie zu vermeidende optische Unreinigkeit treten Streuungserscheinungen auf, die von den suspendierten Teilchen hervorgerufen werden; es kommt hinzu die Beugung, die durch die gelösten Moleküle veranlaßt wird. Solche Werte[52]) sind z. B. bei λ = 4360 Å.-E. für C_6H_6 : $1{,}6 \times 10^{-4}$, für H_2O : $1{,}1 \times 10^{-5}$.

Beim Vergleich dieser Literaturwerte mit meinen oben angeführten ist festzustellen, daß eine spezifische Absorption des gelösten Mercurijodides im Sichtbaren nicht vorhanden ist, die Lösung also farblos ist.

β) Einfluß des Lösungsmittels.

Ich habe das Jodid nicht nur in Methylalkohol untersucht, sondern auch in anderen Medien. So z. B. in wäßrigem Methanol. Wenn ich den Alkohol bis zu 90% durch Wasser ersetzte (10%iges Methanol), so findet eine Verschiebung der Extinktionskurve nach kürzeren Wellen statt, um 70 Å.-E. etwa, wie aus Kurve 2 der Figur 9 ersichtlich ist. Außerdem wird das Maximum erniedrigt (vgl. Tab. 20).

In reinem Wasser scheint keine weitere Verschiebung mehr einzutreten, wie Kurve 3 zeigt[53]). (Tabelle 21.) In Acetonitril, Kurve 4, ist die Verlagerung des Maximums nur geringfügig, ungefähr 10—15 Ä.-E. (Tabelle 22), es liegt noch tiefer als das der wäßrigen methylalkoholischen Lösung (Kurve 2). Mit zunehmender Größe der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels geht somit eine Erniedrigung der Bande und eine Ultraviolettverschiebung einher.

b) Mercurijodid in Dampfform.

Verdünnte Lösungen und Gase besitzen in ihrem physiko-chemischen Verhalten viele Parallelen. Also war es gar nicht so fernliegend, die Untersuchungen an HgJ_2 auch auf seinen dampfförmigen Zustand auszudehnen. Zu diesem Zwecke nahm ich erst einmal einige Messungen mit gesättigtem Dampf vor, mehr orientierender Art. Sie erstreckten sich über das gesamte Spektrum vom Rot an bis zum Ultraviolett.

Es ergaben sich hierbei folgende, aufschlußreiche Ergebnisse:

1. Der Dampf ist farblos,
2. es ist ein recht beträchtlicher Temperatureffekt vorhanden,
3. Gültigkeit des Beerschen Gesetzes.

α) Verhalten im Sichtbaren.

Bei der Untersuchung im Sichtbaren am gesättigten Dampf von HgJ_2 (d = 13 cm), angefangen von Zimmertemperatur bis zu 450° etwa aufwärts konnte ich mit Hilfe des Spektralapparates von Hilger im Sichtbaren keine Absorption des Dampfes feststellen. Es war nur das kontinuierliche Spektrum der verwendeten Lichtquelle zu sehen. Bei 450° etwa machte sich eine ganze schwache Andeutung von Banden bemerkbar, die offenbar dem Jod zugesprochen werden mußten. Auch war die Dampfphase jetzt ersichtlich gefärbt und zwar schien sie bei dieser Temperatur zart rosaviolett. Mit zunehmender Temperatur verstärkte sich der Bandencharakter des Spektrums zusehends. Von ungefähr 600° ab war die Dissoziation bereits derart hochgradig, daß das Beobachtungsrohr undurchsichtig geworden war. Es war die typisch violette Farbe des Joddampfes vorhanden. Diese Beobachtungen konnte ich sowohl am gesättigten wie am ungesättigten Dampf machen. Ein 2 cm langes Quarzgefäß wurde mit 3,5 mg HgJ_2 gefüllt, so daß bei 280° die Konzentration des ungesättigten Dampfes 0,002128 betrug. Das Volumen war 2,8745 ccm. Unterhalb dieser Temperatur lag gesättigter Dampf vor, wie der im folgenden beschriebene Versuch beweist. Dieses Quarzrohr, das zur Messung der Absorption im Ultravioletten dienen sollte, erhitzte ich in einem Paraffinbade zwecks Feststellung derjenigen Temperatur, bei der das gesamte HgJ_2 in den

dampfförmigen Zustand übergegangen war. Bei 127° geht die rote Phase in die gelbe über, die bis zu 180° etwa erhalten bleibt. Dann wird sie aber wieder stetig dunkler, indem sie über orange nach rot übergeht. Erreicht die Temperatur 250°, so geht das Salz in eine dunkelrote Flüssigkeit über, die in meinem Gefäß bei etwa 270° verdampft war. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit denen von Smits [54]), der sich mit Mercurijodid eingehend phasentheoretisch beschäftigt und der schon die kontinuierliche Farbänderung betont hat. Der Dampf ist nach Smits lichtgelb gefärbt. Nach meinen Beobachtungen ist der Dampf farblos, wie meine spektralphotometrischen Messungen im Sichtbaren gezeigt haben.

β) Verhalten im Ultravioletten.

Da sich der gesättigte Dampf bis 450° normal verhält, d. h. farblos ist, keine Dissoziation eintritt, so untersuchte ich ihn im Ultravioletten innerhalb des Temperaturbereiches von 100 bis 370°. Als auffälligste Erscheinung ist die starke Temperaturabhängigkeit zu verzeichnen, mit zunehmender Temperatur verschiebt sich die Absorption nach Rot. Eine bei 100° gemachte Aufnahme ließ keine Absorption erkennen, was mit Rücksicht auf den unterhalb 0,2 mm Hg liegenden Dampfdruck des Mercurijodides erklärlich sein dürfte. Bei 158° beträgt er erst 1 mm Hg. In den höher liegenden Temperaturgebieten trat eine deutliche Absorption auf, auch bei Verwendung kleinerer Schichtdicken. In Figur 10 ist in der Kurvengruppe II (Tabelle 23) der Temperatureffekt z. B. für das Intervall von 300° bis 370° wiedergegeben. Die Größe der Verschiebung beträgt hier 700 Å.-E. für gleiches ε.

Mit größer werdenden Extinktionen geht eine dauernde Abnahme der Undurchlässigkeit einher. Es gelangten Schichtdicken von 13, 6 und 2 cm gesättigten Dampfes zur Messung. Alle drei zeigten in dem Bereich von 170° bis 200° z. B. wenigstens ein Band. Es ergab sich, daß die Meßpunkte der entsprechenden Temperaturen nicht auf eine Kurve fielen, d. h. aber das Beersche Gesetz ist ungültig für den gesättigten Mercurijodiddampf. Die Verhältnisse, die sich durch die Aufnahmen der 2 cm Schichtdicke ergaben, sind in der Kurvengruppe III der Figur 10 niedergelegt (vgl. Tabelle 24). Danach fällt z. B. die Kurve, die für $T = 180°$ gilt, in den Bereich der Lösung.

Eine Auflösung der Bande in Einzelbanden war mir bei dieser Schichtdickenuntersuchung nicht möglich. Eine derartige Auflösung der Banden in feinere schmale Einzelbanden beim Übergang von der Lösung zum Dampf ist durchaus nicht unwahrscheinlich, wie Untersuchungen an manchen Stoffen gezeigt haben [55]). Ich konnte nun bei der Auswertung der Messungen mit 13 cm Schichtdicke mit einiger

Wahrscheinlichkeit eine Bandenauflösung feststellen (vgl. Tabelle 25). Das würde also heißen, daß im Dampf des Mercurijodids im Gegensatz zur Lösung die Kernschwingungen im Molekül ungehindert erfolgen können. Die Ausbildung der Spektren läßt den Schluß zu, daß sich unterhalb 2150 Å.-E. wenigstens ein Band noch anschließt, das dann vielleicht dem von Scheibe gefundenen zweiten Band des Mercurijodids in äthylalkoholischer Lösung entsprechen würde. Eine weiter als bis zu 2150 Å.-E. gehende Untersuchung des Dampfes ließ sich technisch leider nicht durchführen.

Ich verfolgte meine Beobachtungen am ungesättigten Dampf weiter. Die oben aufgestellten Ergebnisse fand ich hier wieder. Lediglich der Temperatureffekt ist nicht so stark vertreten. Von ca. 300° bis 450° verschiebt sich die Absorption beim 6-cm-Gefäß um 200 Å.-E., beim 2-cm-Gefäß um 100 Å.-E. Die Kurvenscharen IV und V der Figur 10 geben diese Verhältnisse wieder (Tabelle 26 und 27).

Die gewonnenen Extinktionskurven scheinen — bis zur Dissoziationstemperatur wenigstens — der der methylalkoholischen Lösung parallel zu gehen. Von 450° ab scheint sich eine Verlagerung insofern bemerkbar zu machen, als die Extinktionskurven in demselben zugänglichen Extinktionsbereich stärkere Absorption andeuten, offenbar eine Folge des Auftretens von elementarem Jod. Die Kurven, die mit dem 6-cm- und 2-cm-Gefäß erhalten wurden, lassen im Extinktionsbereiche eine schmale Lücke zwischen sich. Aus der Richtung der beiden Scharen darf geschlossen werden, daß die entsprechenden Temperaturkurven Teile eines Ganzen sind. Es besteht somit die Möglichkeit, daß für eine gegebene Temperatur das Beersche Gesetz — beim ungesättigten Dampf wenigstens — gilt. Eine von Rinse[56]) festgestellte Tatsache, nämlich daß der ungesättigte Dampf bis zur Dissoziationstemperatur dem Boyle-Mariotte-Gesetz gehorcht, ist eine Stütze für diese Ausnahme.

Bei einer etwaigen Extrapolation der Extinktionskurven des ungesättigten Dampfes würde festgestellt werden, daß die einzelnen Kurven einem gemeinsamen Maximum zustreben, welches möglicherweise bei $\log \varepsilon = 4{,}1$ und im selben Bereich der Wellenlängen liegt wie das der methylalkoholischen Lösung. Eine Untersuchung des Dampfes in diesem Gebiete ist wegen der Schwierigkeit der Konzentrationsbestimmung (n/10 000) höchst unsicher.

Ohne Zweifel ist es berechtigt, auf Grund des optischen Verhaltens des Dampfes und des der methylalkoholischen Lösung anzunehmen, daß das Jodquecksilber in beiden Aggregatzuständen denselben Molekularzustand besitzt; denn festes HgJ_2 ist im Normalzustand rot, gelöstes und dampfförmiges dagegen farblos. Es muß also eine Veränderung der Molekes bezw. der Molekülgröße eingetreten sein; das

einfachste ist es, einen Zerfall in einfachere Bestandteile anzunehmen. Wenn nämlich monomolekulares Mercurijodid rot wäre, müßte sein Dampf unterhalb der Dissoziationstemperatur ebenso gefärbt sein. Es existiert demnach eine farblose Form des HgJ_2 in Lösung und im Dampfzustand. Eine wesentliche Stütze für diese Ansicht kann in der Beobachtung von Tammann[57]) erblickt werden, dem es gelungen ist, farbloses HgJ_2, d. h. weißes, im festen Zustand herzustellen, indem er den Dampf des Stoffes schnell abkühlte.

c) Mercurijodid im festen Zustand.

α) Mercurijodidkristalle.

Einer optischen Untersuchung des festen Mercurijodids stellten sich leider erhebliche Schwierigkeiten technischer Art entgegen. Die erhaltenen Kristalle waren groß genug, allein sie waren selten frei von Einschlüssen. Es ließen sich infolge der großen Weichheit keine absolut planparallelen Spaltstücke von geringster Dicke herstellen. Infolgedessen waren sie schlecht zu polieren. Immerhin konnte ich aber feststellen, daß selbst bei einem Kristall von 0,065 mm Dicke noch das gesamte Ultraviolett absorbiert wurde, und nur farbiges Licht von Rot bis etwa gelbgrün hindurchging. Ein anderer Kristall mit $d = 0{,}175$ mm wurde mit einem Fe-Ni-Funken 30 Minuten belichtet, seine Absorption war ebenfalls außerordentlich stark. Es wurde nur Licht von $\lambda = 5200$ bis 6500 Å.-E. durchgelassen.

Diese Differenz zwischen Kristall und seiner Lösung dürfte wohl einzig dastehen. Es ist zwar eine bekannte Tatsache, daß beim Übertritt der Ionen in das Kristallgitter in den meisten Fällen die Absorption sich ändert, diese aber mehr oder weniger stark abnimmt! Dafür sind gerade im hiesigen Institut einige schöne Beispiele erbracht worden, die ich im folgenden wiedergeben möchte:

Heidbrink[58]) hat festes Cuprisulfat gemessen ($CuSO_4 + 5\,H_2O$), die Differenz gegen die Lösung (0,1 molar) beträgt für $\log \varepsilon = 0{,}0$ ~ 300 Å.-E. Analog ist es beim $NiSO_4$, das hier auftretende Band ist auch im festen Heptahydrat vorhanden, aber es ist um ~ 50 Å.-E. nach kürzeren Wellen verschoben.

Dieckmann[59]) hat festes $FeSO_4$ mit dem in Lösung verglichen, Differenz für $\log \varepsilon = -0{,}4 \sim 350$ Å.-E.

Interessant ist hier die mit $K_4\,Fe(CN)_6$ gemachte Feststellung, das im Sinne der Wernerschen Theorie als besonders stark gesättigt anzusehen ist. Auch hier differiert das feste Salz gegen die Lösung in dem Sinne, daß es für $\log \varepsilon = 0{,}0$ um 320 Å.-E. durchlässiger ist.

Schließlich hat Volbert[60]) Natriumbromidkristalle gemessen und die Reihe Na Br — Na Br · $2\,H_2O$ — Na Br-Lösung verglichen. In der angegebenen Reihenfolge nimmt die Absorption zu.

β) Vergleiche mit $K_2[HgJ_4]$ und $Cu_2[HgJ_4]$.

Durch die im vorstehenden Abschnitt genannten Tatsachen dürfte wohl der beste Beweis dafür erbracht sein, daß festes HgJ_2 einerseits und gelöstes und dampfförmiges andererseits zwei gänzlich verschiedene Zustände ein und desselben Stoffes sind. Eine zwanglose Erklärung dieser Diskrepanz kann in der Annahme erblickt werden, daß das rote Mercurijodid im festen Zustand nicht monomolekular, sondern polymer, etwa folgendermaßen zu formulieren ist:

$$(HgJ_2)_n = Hg[Hg_{n-1}J_{2n}].$$

Ich erinnere nur an zwei Salze, deren Anionen obige Konstitution aufweisen:

Kaliummercurijodid $K_2[HgJ_4]$
und Cupromercurijodid $Cu_2[HgJ_4]$.

Das letztgenannte Salz ist nur in Acetonitril löslich. Um eine einwandfreie Vergleichsbasis zu haben, untersuchte ich Kaliummercurijodid und Cupromercurijodid ebenfalls in Acetonitril. Die Komplexsalze lösten sich gelb und das rote HgJ_2 farblos. Mit anderen Worten: In der gelben Lösung sind die Komplexanionen erhalten geblieben, beim Mercurijodid wieder nicht. Die Beurteilung der Extinktionskurven führt zum gleichen Schluß (Figur 9, Kurven 4, 5, 6, Tab. 28, 29).

Zunächst ist festzustellen, daß das Band des Mercurijodids in Acetonitril nur wenig gegen das in Alkohol zum kurzwelligen Teil des Ultraviolett verschoben ist. Auch die Extinktionen sind ungefähr die gleichen geblieben. Anders dagegen steht es mit den Kurven der Komplexsalze.

Das Band ist erhalten geblieben, aber die Verflachung bezw. Verbreiterung dürfte hier wohl das Maximum erreicht haben. Außerdem ist das Maximum der Bande nach Rot verschoben. Im übrigen verlaufen die beiden Extinktionskurven ungefähr gleichsinnig. Diejenige des Cupromercurijodides ist im unteren Teil etwa 75 Å.-E. undurchlässiger als die des Kaliummercurijodides, was wegen der Absorption des Cuproions auch durchaus verständlich erscheint. Die Konstitution der beiden Komplexsalze ist feststehend Ist das Kation ein Leichtmetall, so ist die Farbe hellgelb; beim Übergang zu den Schwermetallkationen wird sie dunkler, dunkelrot bei Cu. Es ist nun sehr gut denkbar, daß auch Quecksilber selber das Kation stellt, also ein solches Salz wie $Hg[HgJ_4]$ etwa möglich wäre. Selbstverständlich ist die Frage nach dem n in $(HgJ_2)_n$ durchaus noch offen gelassen. Die große Farbvertiefung spricht weiterhin dafür.

Es ist dann als ein Charakteristikum dieses roten HgJ_2 zu registrieren, daß es nur im festen Zustand als Polymeres existenzfähig ist, wenigstens soweit bislang bekannt.

Ich habe noch flüchtig $K_2[HgJ_4]$ Kristalle, gezogen aus wäßriger Lösung, gemessen und konnte durch absorptiometrische Messungen feststellen, daß schon geringe Schichtdecken genügen, das gesamte Ultraviolett und das Blau auszulöschen. Möglicherweise ist auch hier der Kristall undurchlässiger als die Lösung. Vom $Cu_2[HgJ_4]$ ließen sich leider keine Kristalle messen. Die Darstellung gelang leicht aus einer gesättigten Lösung des Komplexes in Acetonitril. Ich erhielt wohl definierte und auch genügend große Stücke, allein sie waren nur in einer mit Acetonitril gesättigten Sphäre als gelbe durchsichtige Kristalle haltbar. Offenbar handelt es sich hierbei um ein Anlagerungsprodukt zwischen $Cu_2[HgJ_4]$- und $CH_3 \cdot CN$-Molekeln; denn beim Verdunstenlassen bezw. Liegenlassen der Kristalle an der Luft ging die Farbe in allmählich immer stärker werdende rotbraune Töne über, und schließlich zerfielen sie in ein Pulver. Gleichzeitig fand, wie ich durch Wägung feststellte, ein erheblicher Gewichtsverlust statt. Darnach kommen auf 1 Mol $Cu_2[HgJ_4]$ etwa 5 Mole $CH_3 \cdot CN$.

Die Halogenide mancher Metalle zeigen die auffällige Erscheinung, daß die Farbe vom Fluorid zum Jodid eine Vertiefung erleidet. Derartige Reihen sind häufiger Gegenstand der Untersuchung gewesen, speziell nach dem Grunde der Farbvertiefung. Je nach dem, ob diese kontinuierlich oder diskontinuierlich verläuft, können 2 Reihen unterschieden werden; solche der erstgenannten Art sind z. B.

$CuCl_2$	$CuBr_2$	$TiCl_4$	$TiBr_4$	TiJ_4	$BiCl_3$	$BiBr_3$	BiJ_3[61])
braun	schwarz	farblos	gelb	rotbraun	farblos	gelb	braun-schwarz

Auch in der Reihe der Silberhalogenide ist eine stetige Vertiefung zu beobachten. Gegensätzlich dazu sind die Reihen des Zinns, dessen SnJ_4 rot, und die des Bleis, dessen PbJ_2 gelb ist, während die anderen Halogenide farblos sind.

Hierher gehört auch die Reihe der Mercurihaloide. Seit einiger Zeit ist hier eine Lösung der Frage nach der Farbvertiefung versucht worden. Als erster hat Meisenheimer[62]) eine Beziehung zwischen Farbe und Konstitution bei dem letztgenannten Beispiel aufgestellt. Darnach kommt die rote bezw. gelbe Farbe bei HgJ_2 bezw. PbJ_2 dadurch zustande, daß bei Verbindungbildung die Metalle ihre Valenzelektronen nur schwer abgeben an das Jod, das seinerseits wiederum den anderen Halogenen gegenüber nur noch in herabgesetztem Maße die Fähigkeit besitzt, ein achtes Elektron an sich zu ketten, so daß die äußerste Elektronenschale verzerrt bleibt. Die acht Valenzelektronen laufen somit auf einer instabilen Bahn, die Verbindung muß farbig erscheinen[63]). Das farblose Inlösunggehen dieser Salze wird erklärt durch die Bildung von Aquokomplexen, die genau so farblos sein sollen wie die schließlich auftretenden Ionen.

In letzter Zeit ist diese Farbvertiefung besonders von Fajans[64])

in Beziehung gesetzt worden zur Deformation des Halogenions unter dem Einfluß des betr. Metallkations. Die Deformationsfähigkeit wächst vom Chlor zum Jod. Wird nun noch der Absorptionsmechanismus, wie er auf Grund der Bohrschen Theorie erklärt wird, hinzugezogen, so kann abgeleitet werden, daß die Farbe sich ebenfalls in der angegebenen Reihenfolge vertiefen muß.

Meine Messungen führen zu einer anderen Erklärung. Die Lösungen sind farblos, ebenso wie der Dampf. Beide enthalten das Mercurijodid monomolekular. In Lösungen ist bei genügend großer Verdünnung der Komplex HgJ_4'' nicht vorhanden[65]). Die Lösungen von K_2HgJ_4 und Cu_2HgJ_4 dagegen sind farbig, sie enthalten $[HgJ_4]$-ionen; außerdem ist bei diesen Komplexen eine ganz anders geartete Absorption vorhanden. Das Mercurijodid ist im festen Zustand ein höheres Polymeres in dem Sinne, daß eine Gruppierung $[HgJ_4]Hg$ vorliegt oder mit höherwertigem Anion. Diese Erklärung erscheint einfacher als die von Hantzsch, der ein assoziiertes Pseudokomplexsalz[66]) annimmt. Da die physiko-chemischen Eigenschaften der Quecksilberhaloide Abstufungen zeigen, müßte, wenn beim roten HgJ_2 Assoziation vorläge, dies auch schon beim Bromid der Fall sein, was wahrscheinlich aber nicht zutrifft. Überhaupt müßte das Bromid in dieser Hinsicht dem Jodid ähnliche Eigenschaften zeigen.

Gegen die vorstehende Deutung der Farbe des festen Mercurijodides könnte der Einwand erhoben werden, daß diese nicht mit der Annahme eines Komplexes im Sinne der erörterten Formel, z. B. $Hg[HgJ_4]$ in Übereinstimmung stehe, da das Ion $[HgJ_4]''$ entsprechend der Farbe des festen K_2HgJ_4 schwach gelb ist. Diese offenbare Diskrepanz ist aber häufiger anzutreffen, wenn mit einem farbigen Anion ein Schwermetallkation eine Verbindung eingeht. Als auffälliges Beispiel sei das Cuprisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure genannt, dessen braunrote Farbe nicht als Mischfarbe des Kations — blaugrün — und des Anions — schwach gelb — aufgefaßt werden kann. Wahrscheinlich handelt es sich hier um feinere Deformationserscheinungen des Anions, die besonders durch die Gegenwart des Schwermetallkations bedingt wird.

D. Methodik.

1. Präparate.

a) Mercuriperchlorat.

Die Darstellung geschah folgendermaßen: Mercurichlorid (Präparat Kahlbaum) wurde aus Wasser umkristallisiert und mit Natronlauge (Merck) versetzt. Das entstandene hellgelbe[67]) Oxyd wurde bis zur Alkalifreiheit gewaschen und darnach in konzentrierter Perchlorsäure (Merck) aufgelöst. Die basischen Produkte, die sich offen-

bar hierbei bildeten (unklare weißlich gefärbte Lösung) wurden durch Filtration mit Hilfe eines Tonsintertiegels entfernt. Ich erhielt eine klare, wasserhelle Lösung. Die Konzentration der Perchlorsäure wurde aus dem Grunde nicht herabgemindert, um das Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade auf ein Minimum herabzusetzen; denn die Lösungen dieses Salzes sind gegen Licht und Wärme empfindlich, es setzt sich leicht in geringer Menge fein verteiltes Quecksilberoxyd ab. Im Vakuumexsikkator wurde dann die Auskristallisation herbeigeführt. In den Lösungen war immer ein kleiner Überschuß an Perchlorsäure, um die Bildung basischer Salze zu verhindern. Das erhaltene Produkt kristallisierte ich mehrmals aus Wasser um. Es hatte das Aussehen und die Eigenschaften, wie sie in den Handbüchern beschrieben sind[68]). Es ist schade, daß die großen tafelförmig[69]) ausgebildeten Kristalle sich nicht im festen Zustande zur Messung eigneten wegen der hohen Hygroskopizität; für die Ermittlung des Zustandes gerade dieses Salzes im Kristallgitter zum Vergleich mit dem in Lösung wäre das von Interesse gewesen.

Die Quecksilberkonzentrationen wurden durch Überführen in Quecksilbersulfid (HgS) nach den bekannten Methoden bestimmt.

b) Mercuroperchlorat

wurde aus Mercuriperchlorat durch Schütteln mit metallischem Quecksilber gewonnen unter Abschluß von Luft. Zur Sicherheit einer möglichst vollständigen Umsetzung ließ ich die Lösung längere Zeit im Dunkeln stehen. An und für sich vollzieht sich die Umsetzung innerhalb weniger Minuten. Ganz wird der gewünschte Endzustand nicht erreicht wegen des hier herrschenden Gleichgewichtes:

$$Hg + Hg^{\cdot\cdot} = Hg_2^{\cdot\cdot}\ ^{70}).$$

Das auf diese Weise in Lösung dargestellte Salz wurde zur optischen Untersuchung verwandt. Um zu ermitteln, ob reproduzierbare Werte zu erhalten sind, stellte ich festes Salz her, das, erneut in Lösung gebracht, gemessen wurde. Die auf diese Weise gewonnene Absorptionskurve stimmte mit der der gemessenen Ausgangslösung gut überein. Bei dem in Lösung dargestellten und zur Messung verwendeten Salz bekam ich immer gut reproduzierbare Werte, wie ich auf Grund mehrfacher Versuche feststellen mußte.

Die Konzentrationsbestimmung geschah durch Überführen des Mercuroions in Hg_2Cl_2 nach den bekannten Methoden.

c) Quecksilber.

Das zur Darstellung von Mercuroperchlorat benötigte Quecksilber wurde nach der bekannten Methode mit verdünnter Salpetersäure ge-

reinigt, mit destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet und einer zweimaligen Destillation im Vakuum unterworfen.

d) Mercurihaloide.

Mercurichlorid, -bromid, -rhodanid, -cyanid, teils Präparate von Kahlbaum (Chlorid), teils von Merck, wurden aus reinem Wasser umkristallisiert. Eine Reinigung über den Weg einer methylalkoholischen Lösung etwa konnte deshalb nicht als zweckmäßig erscheinen, weil sich offenbar Alkoholate bildeten, d. h. Additionsverbindungen von $HgCl_2 + nCH_3 \cdot OH$. So erhielt ich z. B. aus Methylalkohol glasklare Kristalle, die aber beim Herausnehmen aus der Lösung sofort weiß und undurchsichtig wurden und zerfielen. Die Konzentration sämtlicher Quecksilberhalogenide war durch die Einwage gegeben.

e) Mercurijodid.

Rotes Mercurijodid von Merck wurde unter vermindertem Druck im Kohlensäurestrom vorsichtig sublimiert und dann getrocknet. Ich erhielt es feinkristallin. Dieses wurde zu den Messungen in Lösung und im dampfförmigen Zustand verwandt. Große Kristalle (bis zu 1 cm^2 und mehr) erhielt ich verhältnismäßig leicht aus salzsauren methylalkoholischen, an HgJ_2 gesättigten Lösungen. Die Salzsäure bewirkt eine ganz erhebliche Erhöhung der Löslichkeit[71]). Die erhaltenen Kristalle besaßen oft Einschlüsse und Wachstumsstreifen, trotz vorsichtiger Verdunstung und erschütterungsfreier Aufstellung der Lösung. Nach einem relativ einfachen Verfahren wurden die Spaltstücke (Spaltrichtung nach 001, also parallel der Basis) der sehr weichen Kristalle poliert, und zwar mit Hilfe von Seide und Fingernagelpolitur[72]). Die Schichtdickenbestimmung geschah mit dem Sphärometer, die Befestigung zwecks Messung auf Blenden, dabei war der Kristall so orientiert, daß der Strahlengang parallel zur c-Achse hindurchging.

f) Andere einfache Salze.

Mercurinitrat von Merck, ebenso wie die chemisch reine Salpetersäure wurde zu der entsprechenden Messung, die lediglich orientierender Natur sein sollte, ohne weitere Vorbereitung verwandt.

Kaliumchlorid von Merck fand ich für meine Zwecke ohne weiteres brauchbar.

Natriumchlorid von Merck und Natriumperchlorat von Kahlbaum wurden aus Wasser umkristallisiert.

g) Komplexe Salze.

$K[Hg(CN)_2Cl]$ und $K_2[Hg(CN)_2Cl_2]$. Die komplexen Cyanide wurden in Lösung dargestellt durch Einwage der erforderlichen Einzelbestandteile.

$K_2[HgJ_4]$. Kaliummercurijodid wurde sowohl in Wasser wie in Acetonitril im Verhältnis 2 KJ zu 1 HgJ_2 zusammengesetzt. Die wäßrige Lösung diente zu Kristallisationsversuchen. Meist kamen die Kristalle aus der übersättigten Lösung in Form von feinen Nadeln[73]), selten in kleinen Tafeln.

$Cu_2[HgJ_4]$. Dieses Komplexsalz stand mir zur Verfügung; ich nahm mit diesem Präparat Untersuchungen bez. des chemischen Verhaltens vor; Löslichkeitsversuche, Kristallisationsbedingungen, Verhalten gegen Säuren usw. wurden festgestellt. Für die optischen Messungen wurde ein Präparat hergestellt, in dem auf $Cu_2[HgJ_4]$ berechnete Mengen von KJ, HgJ_2 und $CuSO_4$ in Lösung gebracht wurden bei Gegenwart von SO_2. Der entstandene dunkelrote Niederschlag wurde mit SO_2-haltigem Wasser gewaschen und vorsichtig getrocknet. Messungen in Methylalkohol mit diesem Salz scheiterten daran, daß es sich nicht vollständig löste. Es blieb ein weißlicher Rückstand (Cu_2J_2); offensichtlich trat eine Zersetzung ein.

h) Perchlorsäure.

Für die optischen Untersuchungen über den Einfluß eines Perchlorsäurezusatzes auf Quecksilberperchloratlösungen benutzte ich Präparate von Merck. Spez Gew. 1,67; ungefähr 70%ig. Die Säure war teilweise direkt zur Untersuchung geeignet; z. B. zeigte eine Schicht von 10 cm Dicke bis $\lambda = 2200$ Å.-E. keinerlei Selektivabsorption. Im anderen Falle mußte die Säure destilliert werden in einer Glasapparatur (Jenaer Hartglas), bei der jede Verbindung der Einzelteile durch Kautschuk usw. vermieden wurde. Das Destillat wurde nachher durch einen kräftigen Luftstrom von beigemengten Oxyden befreit.

2. Lösungsmittel.

a) Wasser.

Für die entsprechenden Lösungen wurde zweimalig destilliertes Wasser verwandt; das war besonders für die Perchloratmessungen ohne Säurezusatz beim zweiwertigen Quecksilber erforderlich, wie ich experimentell feststellen mußte.

b) Methylalkohol.

Dieser stammte teils von Kahlbaum, teils von Merck. Der Alkohol wurde, wenn erforderlich, mit metallischem Magnesium absolut gemacht nach einem Verfahren von Bjerrum[74]). Nach der sorgfältigen Destillation war er bis zur Grenze der Quarzoptik vollkommen durchlässig (2150 Å.-E.).

c) Acetonitril.

Hier stand mir ein Produkt zur Verfügung, das zu Leitfähigkeitsmessungen dienen sollte, also einen hohen Reinheitsgrad aufzuweisen hatte. Es war zunächst mit Phosphorpentoxyd mehrere Male behandelt, um ihm die beigemengten Isonitrile zu nehmen (Präparat de Haen). Durch wiederholte Destillation war eine einwandfreie Fraktion mit konstantem Siedepunkt gewonnen worden.

3. Messungen.

a) Im Sichtbaren.

Die Untersuchungen zur Bestimmung der Farbe der Lösungen von Mercurijodid in Methylalkohol sind mit Hilfe des Spektralphotometers von König-Martens[75]) gemacht worden. Die Methodik der Messungen ist bekannt. Sie ist von Grünbaum[76]) eingehend dargelegt worden. Eine Quecksilberdampflampe diente mir als Lichtquelle. Die Molarextinktion ist definiert durch die Gleichung:

$$\varepsilon = \frac{\log \operatorname{tg}\alpha_1 - \log \operatorname{tg}\alpha_2}{c \cdot d},$$

hierin bezeichnen:

α_1 und α_2 die abgelesenen Winkel,
c die Konzentration in Molen pro Liter,
d die Schichtdicke in cm.

Die unter dem Kapitel: Farblosigkeit der Lösungen des Mercurijodids mitgeteilten Werte sind dekadische Extinktionen, aus ε berechnet gemäß der Beziehung $\varepsilon = k/c$, wo k den dekadischen Extinktionskoeffizienten darstellt; sie sind aus mehreren Beobachtungen gemittelt.

Für die visuellen Untersuchungen des Mercurijodiddampfes benutzte ich das Wellenlängenspektrometer von Hilger-London. Als Lichtquelle eignete sich die Nernstlampe. Mit einem anderen Spektrographen, speziell für das sichtbare Gebiet und einem zweiten in erster Linie für Untersuchungen im Ultravioletten bestimmt, untersuchte ich die roten Mercurijodidkristalle. Nernstlampe, Eisenbogen, Eisen-Nickel-Funken wurden als Lichtquellen benutzt.

Zur Feststellung der Absorption im Ultravioletten benutzte ich den Spektrographen von Steinheil.

Als Absorptionsgefäße kamen Quarzröhren[77]) zur Verwendung, die ein seitliches Ansatzrohr trugen. Ihre nutzbaren Längen betrugen 13, 6 und 2 cm. Das erste diente zur Messung der Absorption des gesättigten Dampfes. Die beiden Enden waren durch planparalle angeschmolzene Quarzplatten verschlossen. Vor dem Gebrauch wurden die Gefäße mit einer Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure

ausgekocht, dann mit Wasser ausgespült, erhitzt und im trocknen Luftstrom erkalten lassen. Hierauf nahm ich schnell die Einwage vor. Ein Einziehen von Feuchtigkeit in das Absorptionsrohr mußte nach Möglichkeit vermieden werden. Zum Schließen setzte ich es in eine Kältemischung (Eis-Kochsalz) und begann mit Hilfe der Quecksilberdampfstrahlpumpe zu evakuieren. Die Temperatur des Kältebades betrug etwa — 20° C. Wenn das Vakuum erreicht war, was aus dem grünlichen Luminiszieren des Quecksilbers der Pumpe zu schließen war, schmolz ich das Ansatzrohr mit dem Kohlenbogen zu. Hierbei machte ich die Beobachtung, daß der Quarz in erheblicher Menge verdampfte. Des Interesses halber seien einige diesbezügliche Daten im Folgenden mitgeteilt.

Beim Behandeln des Quarzes mit dem Bogenlicht stellte ich einen Gewichtsverlust fest:

nach	0,5	Minuten	von	0,0005 g
„	1	„	„	0,0015 g
„	2	„	„	0,0150 g
„	4	„	„	0,0259 g

Die Erhitzung des Gefäßes auf eine bestimmte Temperatur geschah in einem elektrischen Ofen. In das Ofenrohr wurde auf einem kupfernen Träger das Quarzrohr eingeführt. Die Temperatur kontrollierte ich während der Messung mit einem mit Stickstoff gefüllten Quarzthermometer[78]), dessen Spitze der Mitte des Quarzkörpers anlag. Zur Vermeidung einer größeren Konvektion der Luft wurden die Enden des Ofenrohres mit Asbest verschlossen bis auf die für den Strahlengang erforderliche Öffnung. Das Gefäß wurde mit Asbestschuhen überzogen. Die Verschließung der Öffnungen an den Enden des Ofenrohres durch Quarzscheiben erschien wenig angebracht, weil die durch den erforderlichen langen Strahlengang ohnehin geschwächte Lichtintensität durch die Reflexion an vier Quarzscheiben noch weiter erheblich geschwächt worden wäre. Das Vergleichsspektrum wurde mit einem leeren Quarzrohr unter den gleichen Bedingungen aufgenommen.

Sämtliche Messungen über den Dampf des Jodquecksilbers beanspruchen nicht die gleiche Genauigkeit wie die Messungen der Lösungen, und zwar aus folgenden Gründen. Der Temperatureffekt ist nachgewiesenermaßen recht erheblich. Schon Differenzen von 5° C bewirken eine deutlich meßbare Verschiebung der Extinktionskurve. Da nun einmal der Ofen, der mir zur Verfügung stand, nur 30 cm lang war — längere, etwa von 70 cm, ließen sich nicht mehr gut in den Strahlengang einzentrieren — und eine lichte Innenweite von 6 cm hatte, ließ sich innerhalb des Ofenrohres eine Luftströmung schlecht vermeiden. Das Absorptionsrohr lag also immer in einem

Temperaturgefälle. Dieses bewirkte eine Sublimation des Salzes zum kälteren Teil, die Konzentration im Quarzrohr entsprach nicht der gemessenen Temperatur. Vor allen Dingen betrafen diese Umstände das 13-cm-Gefäß; abhelfen konnte ich dem genannten Übelstande in etwa durch ein entsprechendes Beheizen des Ansatzrohres. Am günstigsten waren die Versuchsbedingungen noch für das 2-cm-Gefäß. Für die genaue Konzentrationsbestimmung war ferner ungünstig, daß etwas Quarz beim Zuschmelzen verdampfte[79]). Dadurch ließ sich eine genaue Kontrolle, ob sich beim Evakuieren feste Substanz von der Einwage verflüchtigt hatte, nicht durchführen. Doch muß ich bemerken, daß sich nach meinen experimentellen Erfahrungen eine gewisse Reproduzierbarkeit erreichen läßt.

Die Konzentrationen für den ungesättigten Dampf sind durch die Einwagen und die Kapazität des Gefäßes gegeben.

Für den gesättigten Dampf ist für jede Temperatur die Konzentration zu errechnen. Im Folgenden soll die Berechnung an einem Beispiel durchgeführt werden. Die allgemeine Gasgleichung dient als Ausgangsformel: $p \cdot v = R \cdot T$. Es ist also die stillschweigende Voraussetzung gemacht, daß sich der gesättigte Dampf wie ein ideales Gas verhält.

$$v = \frac{R \cdot T}{p}; \text{ worin } R = \frac{1 \cdot 22{,}412}{273 \cdot 2} = 0{,}08203$$

Literatm. pro Grad pro Mol ist. p ist den Tabellen von Rinse[80]) und Prideaux[81]) entnommen; die von diesen Forschern angegebenen Daten, die gleichzeitig die neuesten sind, stimmen am besten überein, wie eine graphische Aufzeichnung ergibt. Von den älteren Angaben stimmen nur noch die von Stelzner[82]) mit den beiden erstgenannten einigermaßen überein. Abweichungen zeigen die Werte von Johnson[83]), beträchtlich sind die von Ditte[84]), sie differieren um 10% und mehr gegen die von Stelzner. Selbstverständlich konnten diese Angaben keine Berücksichtigung finden. Tabelle 30 gibt die Zahlen von Rinse und Prideaux wieder. Da hier die Dampfdrucke in mm Hg angegeben sind, wird in R das $p_0 = 760$ gesetzt. Laut Tabelle ist p für 180° 3,6 mm Hg (durch Interpolation gewonnen), so daß

$$v = \frac{760 \cdot 22{,}412 \cdot 453{,}2}{3{,}6 \cdot 273{,}2} = 7848{,}8 \text{ Lt. Da } v = \frac{1}{c},$$

so folgt daraus für c der Wert 0,0001274 molar. Wird dieser Wert in die Formel

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{c \cdot d}$$

eingesetzt, wo ε_0 die Extinktion des jeweils benutzten Drahtnetzes und d = 2 cm ist, so resultiert unter Berücksichtigung der erhaltenen ε-Werte die 180°-Kurve der Figur 10.

Messungen im Ultraviolett.

Die Methodik der quantitativen Absorptionsmessungen im Ultravioletten ist bekannt. Anfänglich benutzte ich diejenige von Henri[85]), die von Volbert[86]), einer weitgehenden Untersuchung auf Anwendbarkeit unterzogen wurde. Die Molarextinktion ist durch die Gleichung

$$\varepsilon = \frac{n}{c \cdot d} \cdot \log \frac{t}{t_o}$$

definiert. Hier bezeichnet n den Schwarzschildschen Faktor aus dem modifizierten Reziprozitätsgesetz

$$\frac{J_o}{J} = \left(\frac{t}{t_o}\right)^n,$$

in dem J_0, t_0 und J, t zugehörige Werte von Intensität und Belichtungszeit für Lösungsmittel und Lösung bedeuten.

t die Belichtungszeit der Lösung
t_0 die Belichtungszeit des Lösungsmittels
c die Konzentration in Molen pro Liter
d die Schichtdecke in cm.

Die Mehrzahl der Messungen jedoch ist nach der Methode von Winter[87]) gemacht worden, die wesentlich bequemer ist, vor allen Dingen den Plattenfaktor vermeidet.

Hier ist die Molekularextinktion durch die Gleichung

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_o}{c \cdot d}$$

festgelegt, in der ε_0 die Extinktion des jeweils angewandten Drahtnetzes ist. Für ε_0 ist die Beziehung $J_0 = J \cdot 10^{\varepsilon_0 \cdot c \cdot d}$ maßgebend.

Als Absorptionsgefäß für Lösungen kamen die Größen von 10 cm bis 1 mm zur Anwendung. Für kleinere Schichtdicken bis zu 0,1 mm wurde das Schraubgefäß[88]) benutzt und schließlich unterhalb 0,1 mm bis zu etwa 2 μ die Zeiss-Küvetten aus Kristallquarz, deren Handhabung Volbert[89]) beschrieben hat. Das Licht wurde durch einen kondensierten Funken geliefert, der zwischen einer Eisen- und einer Nickelelektrode überging.

Zum Photometrieren bis zu $\lambda = 2200$ Å.-E. diente der Spektrograph von Steinheil mit Quarzoptik. Für noch kleinere Wellenlängen — im anfänglichen Schumanngebiet — benutzte ich einen Vakuumspektrographen mit Flußspatoptik von Leiss[90]). Hier wurde der kondensierte Funke zwischen einer Silber- und einer Wolframelektrode benutzt. Die Methode ist durch Arends[ε]) im hiesigen Institut ausprobiert worden. Für die Untersuchungen im Bereiche der Quarzoptik wurden Hauff-Extrarapidplatten verwandt (17° Scheiner), für den der Flußspatoptik Agfa-Chromoisorapid.

Für die Kristallmessungen (speziell im Sichtbaren) an rotem Mercurijodid kamen auch Agfa-Panchromatische Platten zur Verwendung[92]).

E. Zusammenfassung.

Die Hydrolyse des Mercuriperchlorates ist optisch deutlich nachweisbar, die Extinktionskurven werden mit zunehmender Verdünnung zum Ultraviolett verschoben. Das Beersche Gesetz stimmt nicht. Für die Lage der Extinktionskurven ist der jeweilige Gehalt an Perchlorsäure maßgebend.

Mercuriion besitzt ein Band.

Mercuroperchlorat ist weniger hydrolytisch dissoziiert, wie der optische Befund ergibt. Das Gesetz Beers stimmt. Perchlorsäurezusätze üben nur bei sehr hohen Säurekonzentrationen einen optischen Effekt aus. Mercuroion ist das zweiwertige Radikal $[Hg_2^{\cdot\cdot}]$; eine Stütze hierfür ist in der Absorption des Mercuronitrates zu erblicken.

Mercurihalogenide besitzen ein Band im ungefähr gleichen Extinktionsbereich. Ein zweites schließt sich im anfänglichen Schumanngebiet an.

Mercurirhodanid besitzt mehrere Bänder.

Mercuricyanid hat kein Band, es ist im Gegensatz zu den anderen Halogeniden stark durchlässig.

Die Lage der Mercurijodidabsorption ist vom Lösungsmittel abhängig, mit zunehmender Dielektrizitätskonstante verschiebt sie sich zum kurzwelligen Ultraviolett.

Die Lösungen des Jodids sind farblos; der Dampf ist ebenfalls farblos.

Lösung und Dampf enthalten das Mercurijodid in demselben Zustand, und zwar als monomolekulares farbloses HgJ_2. Die Absorption des gesättigten sowohl wie des ungesättigten Mercurijoddampfes ist in hohem Maße von der Temperatur abhängig. Für den gesättigten Dampf ist das Band nachgewiesen, das wahrscheinlich in mehrere Einzelbanden zerfällt (Feinstruktur). Für den ungesättigten Dampf gilt unterhalb der Dissoziationstemperatur das Beersche Gesetz.

Festes rotes Mercurijodid absorbiert das gesamte Spektrum bis auf Rot und eine schmale Zone im Gelb. Ihm kommt die Konstitution eines Komplexes von der Zusammensetzung $Hg[Hg_n{}_{-1}J_{2n}]$ zu. Gestützt wird diese Behauptung durch die optischen Analogien bei $K_2[HgJ_4]$ und $Cu_2[HgJ_4]$.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität ausgeführt.

Zum Schluß sei mir gestattet, meinem hochverdienten Lehrer der physikalischen Chemie, Herrn Prof. Dr. Ley, aufrichtig zu danken für sein allzeit liebenswürdiges Entgegenkommen und für seine stetige, freundliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Literatur-Verzeichnis.

[1]) W. Ostwald, Zt. f. phys. Chem. 9, 579 (1892). Erstmalig angedeutet von Gladstone, Phil. Mag. 14, 418 (1857).

[2]) H. Ley, Zt. f. anorg. u. allg. Chem. 173, 291 (1928).

[3]) H. Ley, Handbuch d. Physik, Bd. 21, 60 (1929), vgl. auch die Arbeiten von H. Fromherz u. W. Menschick, Zt. f. phys. Chem. B. 3, 6 (1929).

[4]) K. Fajans u. G. Joos, Zt. f. Physik 23, 1 (1924); K. Fajans, Naturwissenschaften 11, 165 (1923); K. F. u. O. Hassel, Zt. f. Elektrochem. 29, 495 (1923) vgl. hierzu auch E. A. Knorr, Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 129, 133 (1923).

[5]) A. Heydweiller. Phys. Zt. 26, 526 (1925). Daselbst weitere Literaturangabe.

[6]) H. Ley u. W. Fischer, Zt. f. anorg. u. allg. Chem. 82, 329 (1913).

[7]) H. Ley u. Chr. Heimbucher, Zt. f. Elektrochem. 10, 301 (1904).

[8]) Zur hydrolytischen Dissoziation des Mercuriperchlorates im besonderen und der Mercurisalze im allgemeinen vgl.:
H. Ley u. H. Kissel, Ber. 32, 1362 (1899);
Gmelin-Kraut, Hdb. d. anorg. Chem. Bd. V, Abtlg. 2, 700 (1914);
H. Ley, Zt. f. phys. Chem. 30, 203 (1899);
H. Ley u. K. Schaefer, Zt. f. phys. Chem. 42, 693 (1902)

[9]) R. Abegg u. G. Bodländer, Zt. f. anorg. u. allg. Chem. 20, 482 (1899).

[10]) Chikaskige, Trans. Chem. Soc. London 87, 822 (1905) hat z. B. ein basisches Salz von der Zusammensetzung $HgO \cdot 2Hg(ClO_4)_2 \cdot 12H_2O$ im festen Zustand dargestellt.

[11]) H. Ley u. W. Fischer, Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 82, 379 (1913).

[12]) H. Ley, Zt. f. phys. Chem. 30, 248 (1899).

[13]) W. Heidbrink, Dissertation Münster 1929.

[14]) H. Dieckmann, Dissertation Münster 1930.

[15]) H. Ley u. W. Heidbrink, Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 173, 289 (1928).

[16]) Noch unveröffentlichte Beobachtung von F. Volbert.

[17]) A. Ogg, Zt. f. phys. Chem. 27, 311 (1898).

[18]) R. Abegg u. G. Bodländer, Zt. f. anorg. Chem. 20, 484 (1899).

[19]) Unveröffentlichte Beobachtungen von H. Ley, vgl. auch Handbuch d. Physik, Bd. 21 S. 60 (1929).

[20]) H. Dieckmann, Dissertation Münster 1930.

[21]) Baker, Journ. Chem. Soc. 77, 646 (1900).

[22]) E. Beckmann, Zt. f. anorg. Chem. 55, 175 (1907).

[23]) H. Ley u. Chr. Heimbucher, Zt. f. Elektrochem. 10, 302 (1904).

[24]) R. Abegg, Handbuch der anorg. Chem. II. Bd., 2. Abtlg. 606 (1905).

[25]) G. Scheibe, Ber. 59, 1321 (1926).

[26]) Vgl. hierzu die Arbeiten von:
H. Ley, Zt. f. phys. Chem. 30, 247 (1899).
R. Luther, Zt. f. phys. Chem. 36, 402 (1901).
H. Morse, Zt. f. phys. Chem. 41, 733 (1902).
M. S. Sherill, Zt. f. phys. Chem. 43, 734 (1903).

[27]) H. Ley, l. c.

[28]) Zur Orientierung vgl. auch Gmelin-Kraut u. Abegg, Hdb. d. anorg. Chem. die betr. Kapitel.

[29]) G. Scheibe, Ber. 58, 586 (1925).

[30]) G. Scheibe, Ber. 60, 1407 (1927).

[31]) Unter Bandtiefe ist die Differenz der Extinktionen zwischen Maximum und Minimum zu verstehen.

[32]) H. Ley u. W. Fischer, Zt. f. anorg. Chem. 82, 333 (1913).

[33]) G. Scheibe, Zt. f. Elektrochem. 34, 500 (1928).

[34]) H. Ley u. W. Fischer, Zt. f. anorg. Chem. 82, 329 (1913).

[35]) A. Werner, Neuere Anschauungen.

[36]) H. Ley u. K. Schaefer, Zt. f. phys. Chem. 42, 690 (1903).

[37]) H. Ley u. W. Fischer, Zt. f. anorg. Chem. 82, 334 (1913).

[38]) H. Ley u. W. Fischer. l. c.

[39]) Die in Figur 8 gezeichnete Kurve 4 des Jodions in Wasser ist den unveröffentlichen Messungen Dr. F. Volberts vom hiesigen Institut entnommen, sie stimmt mit den Messungen von G. Scheibe Zt. f. Elektrochem. 34, 497 (1928) überein. Für die übrigen hier nicht durchgeführten Betrachtungen an der Brom- und Chlorverbindung sind die Messungen von G. Scheibe l. c. und ebenda 35, 701 (1929) und H. Fromherz u. W. Menschick, Zt. f. phys. Chem. B. 3, 1 (1929) zu verwenden.

[40]) Von Kaliumrhodanid u. Kaliumcyanid liegen keine quantitativen Messungen vor, so daß die entsprechenden Quecksilbersalze nicht in der oben ausgeführten Weise diskutiert werden können.

[41]) Es ist stets an die rote Form zu denken, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt.

[42]) P. Rohland, Zt. f. anorg. Chem. 18, 328 (1898); Chem. Ztg. 22, 1078 (1898).

[43]) L. de Bruyn, Zt. f. phys. Chem. 10, 784 (1852); Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 12, 112.

[44]) M. S. Sherril, Zt. f. phys. Chem. 43, 735 u. Zt. f. Elektrochem. 9, 550 (1903).

[45]) W. Herz u. G. Anders, Zt. f. anorg. Chem. 52, 172 (1907).

[46]) E. Beckmann u. A. Stock, Zt. f. phys. Chem. 17, 130 (1895).

[47]) J. H. Kastle and Merry E. Clack, Amer. Chem. Journ. 22, 473 (1899).

[48]) J. H. Kastle and Fewett V. Reed, Amer. Chem. Journ. 27, 209 (1902).

[49]) O. Sulc, Zt. f. anorg. Chem. 25, 402 (1900).

[50]) A. Smits u. S. C. Bokhorst, Zt. f. phys. Chem. 89, 376 (1915).

[51]) H. Ley u. W. Fischer, Zt. f. anorg. Chem. 82, 332 (1913).

[52]) W. H. Hartin u. S. Lehrmann, Journ. phys. Chem. 26, 75 (1922), über die theoretische Seite vgl. hierzu R. Gans, Zt. f. Physik. 17, 353 (1923).

[53]) Hierzu muß bemerkt werden, daß diese Extinktionskurve eine große Unsicherheit insofern in sich trägt, als die Bestimmung der Konzentration ungenau ist wegen der äußerst geringen Löslichkeit des Mercurijodides in Wasser. Für die Berechnung des Extinktionskoeffizienten ist die Konzentrationsangabe von H. Morse, Zt. f. phys. Chem. 41, 731 (1902) zu Grunde gelegt worden, nach dem c = 0,00013 molar, i. e. 0,060 g pro Liter ist.

[54]) A. Smits u. S. C. Bokhorst, Zt. f. phys. Chem. 76, 435 (1911); 89, 365, 374 (1915) und 92, 345 (1918).

[55]) H. Ley, Zt. f. phys. Chem. 94, 408 (1920) hat schon die oft beobachtete Veränderung der Feinstruktur des Dampfspektrums durch das Lösungsmittel mit der Solvatisierungstendenz in Zusammenhang gebracht.

[56]) J. Rinse, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 47, 35 (1928).

[57]) G. Tammann, Zt. f. anorg. Chem. 109, 213 (1920).

[58]) W. Heidbrink, Diss. Münster 1929 (vgl. auch H. Ley, Zt. f. anorg. Chem. 173, 287 (1928).
[59]) H. Dieckmann, Diss. Münster 1930.
[60]) Unveröffentlichte Beobachtungen.
[61]) K. Schaefer u. G. Hein. Zt. f. anorg. Chem. 100, 249 (1917).
[62]) J. Meisenheimer, Zt. f. phys. Chem. 97, 304 (1921).
[63]) Vgl. hierzu auch J. Stark, Jahrbuch d. Radioaktivität 5, 148 (1908).
[64]) K. Fajans u. G. Joos, Zt. f. Physik 23, 1 (1924).
[65]) Scheibe nimmt den Komplex HgJ_4' erst bei höheren Konzentrationen an; Zt. f. Elektrochem. 34, 500 (1908).
[66]) A. Hantzsch, Zt. f. phys. Chem. 134, 454 (1928).
[67]) Dunklere Oxyde zeigen immer basische Produkte an, deren weitere Verarbeitung unzweckmäßig ist.
[68]) Vgl. im Gmelin-Kraut, auch Abegg, Hdb. d. anorg. Chem. die betrf. Abschnitte über Mercuriperchlorat.
[69]) Hauptsächlich erhielt ich immer lange (bis zu 10 cm) säulenförmige Kristalle.
[70]) Vgl. auch A. Ogg, Zt. f. phys. Chem. 27, 293 (1898).
[71]) Schon H. Köhler hat in den Ber. 12, 609 (1879) darauf hingewiesen. Er betont hier das unzersetzte Inlösunggehen des HgJ_2 mit gelbgrüner Farbe. Die Kristalle sind „prächtig rot, von seltener Größe und vom lebhaftesten Diamantglanz mit grünlichem Reflex". Diese Beobachtung kann ich bestätigen.
[72]) W. Heidbrink, Diss. Münster 1929.
[73]) Wahrscheinlich hat hier $K[HgJ_3]$ vorgelegen.
[74]) N. Bjerrum u. L. Zechmeister, Ber. 56, 897 (1923).
[75]) F. F. Martens, Verh. d. F. Physik. Ges. 1, 280 (1899).
[76]) F. F. Martens u. F. Grünbaum, Ann. d. Physik 12, 984 (1903).
[77]) Die Quarzröhren stammen von der Firma W. C. Heraeus-Hanau.
[78]) Thermometer v. Dr. Siebert & Kühn, Kassel; Temperaturbereich bis 750°.
[79]) Auch im Knallgasgebläse konnte ich Gewichtsverlust des Quarzes feststellen.
[80]) J. Rinse, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 47, 33 (1928).
[81]) E. Br. R. Prideaux, Journ. Chem. Soc. London, 97, 2032 (1910).
[82]) Stelzner u. Niederschulte, Verh. d. D. phys. Ges. 7, 161 (1905).
[83]) Johnson, Journ. Chem. Soc. 77, 646 (1900).
[84]) Ditte, Compt. rend. 140, 1162 (1905).
[85]) J. Bielecki u. V. Henri, Ber. 45 (2) 2820 (1912) u. Ber. 46 (2) 1306 (1913); Physik. Ztschr. 14 (1) 515 (1913).
[86]) H. Ley u. F. Volbert, Zt. f. wiss. Photographie 23, 41 (1924).
[87]) Winther, Zt. f. wiss. Photographie 22, 125 (1923).
[88]) Zschacke, Diss. Münster 1922.
[89]) H. Ley u. F. Volbert, Ber. 59 (2) 2129 (1916).
[90]) C. Leiss, Zt. f. Physik 44, 135 (1927).
[91]) H. Ley u. B. Arends, Zt. f. phys. Chem. B. 4, 237 (1929).
[92]) Weitere Einzelheiten z. B. bez. d. Auswertung usw. vgl. H. Ley und F. Volbert, Zt. f. physik. Chem. 130, 308.

Tabellen

Tabelle 1. (Figur 1.)

$Hg(ClO_4)_2$ in H_2O.

log ε	c: 0,9798	0,097	0,0097	0,00097		0,00113
— 1.412	3134					
— 1,202	3054					
— 0,904	2927					
— 0,603	2836					
— 0,381	2799					
— 0,202	2760	2725				
+ 0,096	2714	2688				
0,397	2679	2652				
0,619	2646	2619				
0,799	2622	2592	2588			
1,096	2580	2551	2539			
1,397		2486	2470			
1,619		2440	2439			
1,799		2379	2395	2405		
2,096		2284	2311	2344		
2,397			2256	2290		
2,619			2220	2235		
2,799			2191	2202		
3,096			2165	2160		
3,425					2150	
3,625					2110	
3,726					2092	
3,791					2041	2012 1978
3,837					1916	
3,873					1880	
Kurve	1	2	3	4	4 a	

Tabelle 2. (Figur 2.)

$Hg(ClO_4)_2$ in H_2O. c = 0,1097.

Konzentration der Perchlorsäure:

log ε	c : 0,0	0,0028	0,0057	0,0114	0,0285	0,057	0,114	0,228
— 0,256	2753	2753	2728	2722	2702	2693	2693	2684
— 0,117	2728	2730	2714	2704	2683	2676	2673	2665
— 0,039	2719	2719	2702	2693	2673	2665	2660	2656
+ 0,047	2709	2712	2693	2679	2658	2650	2648	2643
0,184	2688	2688	2673	2663	2646	2632	2618	2622
0,348	2670	2670	2651	2640	2618	2610	2604	2598
Kurve	1	2	3	4	5	6	7	8

Anmerkung: Die vorliegenden Tabellen enthalten nur eine Auswahl von Meßpunkten; es sind in erster Linie diejenigen Punkte berücksichtigt worden, die die größte Wahrscheinlichkeit der Meßsicherheit besitzen. Die im Text angeführten einzelnen Kurven der Figuren sind hier in den Tabellen durch die Bezeichnung: Kurve 1 usw. festgelegt.

Konzentration der Perchlorsäure:

log ε	c : 0,64	1,14	10,26
— 0,256	2669	2690	2775
— 0,117	2643	2673	2753
— 0,039	2637	2660	2746
+ 0,047	2615	2643	2736
0,184	2597	2626	2721
0,348	2577	2606	2688
Kurve	9	10	11

Tabelle 3. (Figur 3.)

$Hg(ClO_4)_2$ in H_2O + [$HClO_4$; c = 0,5].

log ε	c : 0,09798	0,0097	0,00097			
— 0,412	2714				0,00226	
— 0,202	2681					
+ 0,096	2643					
+ 0,397	2614					
0,619	2577					
0,799	2533	2529				
1,096	2488	2480				
1,397	2415	2420				
1,619	2340	2348				
1,799	2303	2311	2309			
2,096	2270	2275	2275			
2,397		2240	2236			
2,619		2217	2212			
2,799		2180	2186			
3,096		2165	2163			
3,323				2145		
3,425				2120		
3,489				2090	2025	1970
3,536				1898		
3,572				1895		
3,600				1882		
Kurve	1	2	3	4		

Tabelle 4. (Figur 4.)

$Hg(ClO_4)_2$ in H_2O + [$HClO_4$; c = 1,0].

log ε	c : 1,086	0,1086	0,01086	0,001086
— 1,457	2966			
— 1,246	2920			
— 0,949	2830			
— 0,648	2779			
— 0,457	2756	2737		
— 0,426	2747	—		
— 0,246	2716	2709		
+ 0,051	2685	2673		
+ 0,352	2643	2630		
0,543	—	2601	2598	
0,574	2609	2596	—	
1,051	2547	2530	2534	
1,352		2463	2478	
1,543		—	2416	2360
1,574		2390	2405	—
1,754		2332	2330	2322
2,051		2280	2279	2275
2,352			2246	2248
2,574			2217	2217
2,754			2191	2186
3,051			2165	2160
Kurve	1	2	3	4

Tabelle 5.

$Hg(ClO_4)_2$ in H_2O, c = 0,001.

Konzentration der Perchlorsäure:

log ε	c : 0,4	0,5	0,8	1,0	5,0
+ 1,8	2323	2320	2323	2318	2333
2,0	2300	2295	2295	2293	2300
2,5	2223	2220	2222	2220	2225
3,0	2170	2160	2160	2165	2170

Tabelle 6. (Figur 5.)

$Hg(ClO_4)_2$ in $CH_3 \cdot OH$.

log ε	c: 1,022	0,1022	0,01022	0,0010
— 1,416	3271			
— 1,219	3193			
— 0,920	3106			
— 0,620	3030			
— 0,416	—	2975		
— 0,390	2985	—		
+ 0,077	2889	2875		
0,378	2840	2813		
0,609	2794	2775		
0,655	—	—	2813	
1,077	2716	2691	2722	
1,378		2656	2688	
1,609		2614	2656	
1,655		—	2650	2716
2,077		2530	2592	2635
2,378			2522	2615
2,609			2478	2539
3,077			2313	2360
3,310			2160	2230
3,370				2160
Kurve	1	2	3	4

Tabelle 7. (Figur 5.)

$Hg(ClO_4)_2$ in $CH_3 \cdot OH$ + [$HClO_4$, c = 1,0].

log ε	c: 1,004	0,1004	0,01	0,001
— 1,422	3362			
— 0,914	3134			
— 0,613	3004			
— 0,422	—	3362		
— 0,121	2850	3271		
+ 0,088	2803	3240		
+ 0,386	2765	3154		
0,577	2740	3076	3360	
0,608	2735	3054	—	
0,787	2698	2897	3276	
0,878	—	2836	3251	
1,085	2658	2794	3210	
1,386		2728	3122	
1,577		—	2999	3154
1,608		2688	3008	—
1,787		2655	2806	3102
1,878		—	2759	3057
2,085		2598	2725	2949
2,100			2715	2844
2,386			2670	2847
2,608			2638	2698
3,085			2532	2574
3,310				2470
3,608				2298
3,787				2175
Kurve	5	6	7	8

Tabelle 8. (Figur 6, Kurve 1.)

$Hg_2(ClO_4)_2$ in H_2O.

log ε	c: 0,9677	0,0967	0,00967	0,00096		
— 1,196	3570					
— 0,898	3510					
— 0,597	3441					
— 0,375	3408	3401				
+ 0,100	3306	3300				
+ 0,400	3240	3243				
0,620	3193	3193	3195			
1,100	3071	3066	3071			
1,400		2986	2987			
1,620		2923	2918			
2,100		2803	2799	2803		
2,400		2749	2749	2749		
2,620		2720	2713	2709		
3,100		2659	2651	2653		
3,400				2603		
3,620				2567		
3,765			Minimum	2210		
3,800				2185	2226	2541
4,020				2131	2265	2484
4,110				2294	2448	
4,200			Maximum	2360		

Tabelle 9.

$Hg_2(ClO_4)_2$ in H_2O, c = 0,09.

Konzentration der Perchlorsäure:

log ε	c: 0,0	0,5	1,0
— 0,39	3405	3405	3408
+ 0,10	3300	3306	3306
0,40	3245	3240	3241
0,62	3193	3185	3187
1,00	3166	3167	3167

Tabelle 10. (Figur 6, Kurve 3.)

$Hg_2(ClO_4)_2$ (c = 0,0137) in $HClO_4$ (c = 10,25).

log ε	
+ 0,456	3240
0,949	3122
1,250	3051
1,470	2990
1,949	2871
2,250	2821
2,470	2784
2,950	2716

Tabelle 11. (Figur 6, Kurve 2.)

$Hg_2(ClO_4)_2$ in $CH_3 \cdot OH$.

log ε	c: 0,095	0,0095	0,0009			
— 0,380	3548					
— 0,310	3510					
— 0,188	3473					
+ 0,108	3418					
+ 0,409	3360					
0,615	—	3316				
0,630	3297	—				
1,108	3187	3190				
1,409	3092	3095				
1,630	3024	3020				
2,108	2923	2918				
2,409		2871				
3,108		2775				
3,409			2731			
3,630			2700			
3,711			2688			
3,740			2685			
3,767			2679	2270 —	2260	Minimum
3,787			2673	2290	2248	
3,854			2667	2298	2226	
4,000			2630	2426	2188	
4,108			2566	2360	2162	
4,200		Maximum	2460			

Tabelle 12.

$Hg_2(NO_3)_2$ (c = 0,00023) in H_2O + HNO_3 (c = 0,0002).

log ε	λ		
3,420	2612		
3,720	2578		
4,026	2519		
4,410	2425	2381	2202
4,467	2180		

Tabelle 13. (Figur 7, Kurve 1.)

$HgCl_2$ c = 0,1 bis 0,0001.

log ε	in H_2O			in CH_3OH
— 0,421	2756			2758
— 0,337	2745			2750
— 0,210	2736			2747
+ 0,087	2701			2709
+ 0,388	2665			2667
0,609	2643			2643
0,786	2621			2633
1,087	2588			2606
1,389	2555			2574
1,786	2498			2514
2,087	2448			2480
2,389	2399			2451
2,609	2354			2411
2,789	2312			2360
3,087	2256			2284
3,377	2180			2217
3,478	2113			
3,590	2095	1990	1916	
3,678	1880			
3,730	1867			
3,779	1862			
Kurve	Ia			Ib

Tabelle 14. (Figur 7, Kurve 2.)

$HgBr_2$; c = 0,1 bis 0,0001.

log ε	in H_2O			in CH_3OH		
— 0,421				3250		
— 0,337				3228		
— 0,210				3214		
+ 0,087				3163		
+ 0,388				3110		
0,609				3081		
0,786		3060		3051		
1,087		3012		3009		
1,389		2958		2973		
1,786		2880		2894		
2,087		2806		2840		
2,389		2743		2785		
2,609		2698		2736		
2,789		2630		2688		
3,087		2534		2601		
3,377		2445		2537		
3,500		2375	2135 (Min.)	—		
3,530	2360	2178	2110	—		
3,570		—		2190 (Min.)		
3,573	2325	2192	2085	—		
3,590	(Max.)	2260	2078	—		
3,609		—		2407	2230	2150
3,660		—		2315 (Max.)		
3,770		2037				
4,070		1982				
4,270		1967				
4,386		1940				
4,470		1900				
4,528		1868				
4,575		1810 Anstieg zum zweiten Maximum.				
Kurve		2a		2b		

Tabelle 15. (Figur 7, Kurve 3.)

HgJ_2 in CH_3OH, c = 0,01 bis 0,0001.

log ε			
0,568	3733		
1,080	3638		
1,380	3581		
1,610	3525		
2,087	3393		
2,388	3287		
2,609	3226		
3,087	3062		
3,388	2972	2450 Minimum	
3,510	2907	2521	2371
3,609	2858	2562	2348
3,707	2810	2594	2322
3,786	2700	2665	2303
3,800	2690 Maximum		
3,986	2265		
4,388	2165		

Tabelle 16. (Figur 7.)

$Hg(SCN)_2$, $c = 0{,}01$ bis $0{,}0001$.

log ε	in $CH_3 \cdot OH$	log ε	in $H_2 \cdot O$		
0,590	3367	1,289	3266		
0,789	3330	1,488	3228		
1,087	3271	1,789	3168		
1,388	3210	2,087	3081		
1,789	3130	2,308	3026		
2,090	3070	2,589	2970		
2,388	2992	2,665	2944		
2,609	2927	2,789	2856		
2,789	2880	3,009	2670		
3,087	2743	3,087	2639		
3,388	2555	3,308	2534		
3,609	2493	3,488	2482		
3,789	2446	3,786	2413		
4,087	2362	3,980	2380		
		4,080	2360	2030 Min.	
		4,190	2275	2137	1950
		4,240	2210 Max.		
		4,280	1916		
		4,330	1907		
		4,380	1882		
Kurve 4 a		Kurve 4 b			

Tabelle 17. (Figur 7.)

$Hg(CN)_2$, $c = 1{,}0$ und $0{,}1$.

log ε	in H_2O	log ε	in $CH_3 \cdot OH$
— 0,942	2439	— 1,406	2499
— 0,732	2405	— 1,330	2486
— 0,434	2351	— 1,210	2470
— 0,143	2300	— 0,910	2425
+ 0,088	2268	— 0,610	2375
0,267	2230	+ 0,090	2270
0,565	2185	+ 0,388	2223
		0,789	2160
Kurve	5 a	Kurve	5 b

Tabelle 18. (Figur 7.)

$Hg(CN)_2$ + KCl in H_2O, $c = 0{,}332$.

log ε	+ 1 KCl	+ 2 KCl
— 0,942	2473	2560
— 0,732	2456	2496
— 0,434	2423	2455
— 0,143	2399	2428
+ 0,088	2377	2399
0,267	2351	2379
0,565	2326	2355
Kurve	6	7

Tabelle 19. (Figur 8.)

$Hg^{\cdot\cdot} + 2J'$ (Kurve 1).

log ε				
0,145		2700		
1,414		2600		
2,745		2500		
3,633		2400		
3,851		2350	2100	Minimum
3,930		2340	2140	2050
3,951		2330	2150	2060
4,043		2300	2180	2015
4,067		2290	2200	2010
4,074		2285	2205	2000
4,106	1. Max.	2250	1995	
4,133		1985	1850	
4,174		1975	1900	
4,222		1950		
4,230		1930	2. Maximum	

Tabelle 20. (Figur 9, Kurve 2.)

HgJ_2 in 10%igem $CH_3 \cdot OH$; $c = 0{,}01$ bis 0,001.

log ε			
2,579	3163		
2,662	3134		
2,789	3126		
3,087	3026		
3,389	2918		
3,488	2871	2459	2355
3,579	2806	2503	2330
3,610	2800	2516	2310
3,663	2695	2560	2285
3,700	2620	Maximum	
3,789	2270		
4,087	2207		

Tabelle 21. (Figur 9, Kurve 3.)

HgJ_2 in H_2O; $c = 0{,}00013$.

log ε			
2,660	3038		
2,969	2944		
3,060	2896		
3,190		Minimum	2410
3,200	2844	2375	
3,267	2806	2478	2341
3,380	2775	2560	2316
3,500	2700	2630	2291
3,510		Maximum	2640
3,780	2220		

Tabelle 22. (Figur 9, Kurve 3.)

HgJ_2 in $CH_3 \cdot CN$; $c = 0{,}0058$.

log ε				
1,829		3582		
2,322		3404		
2,545		3325		
2,846		3178		
3,022		3118		
3,270	Minimum	2420		
3,322		3000	2460	2371
3,426		2937	2500	2337
3,510		2900	2532	2320
3,579		2840	2565	2303
3,670		2750	2630	2292
3,721		2712	2673	2284
3,730			Maximum	2675
4,022				2223
4,323				2165

Tabelle 23. (Figur 10, Kurvengruppe II.)

HgJ_2-Dampf (gesättigt). $d = 13$ cm.

300° c: 0,0069		330°	0,0125	350°	0,0183	370°	0,026
log ε		log ε		log ε		log ε	
+0,615	3362	0,357	3542	0,192	3764	0,036	4015
0,775	3270	0,518	3460	0,352	3701	0,197	3950
0,947	3163	0,686	3404	0,520	3632	0,454	3826
1,130	3106	0,876	3321	0,711	3533	0,555	3790

Tabelle 24. (Figur 10, Kurvengruppe III.)

HgJ_2-Dampf (gesättigt). $d = 2$ cm.

180° c: 0,00013		190°	0,0002	200°	0,0003
log ε		log ε		log ε	
3,173	3066	2,973	3114	2,794	3160
3,383	3000	3,183	2975	3,004	3048
	2475		2423		
	2360		2155	3,302	2836
	2180				2503
		3,411	2917		2331
3,681	2806		2510		
	2569		2343		
	2335				
	2191				

Tabelle 25.

HgJ_2-Dampf (gesättigt). d = 13 cm.

180° c: 0,0001274		190° 0,0002022		200° 0,000305	
log ε		log ε		log ε	
2,360	3170	2,160	3150	1,981	3087
2,570	3070	2,370	2846	2,065	3059
	2765		2519		2440
	2612		2420		2170
	2347		2360		
	2163	unterhalb	2160	2,191	2948
		2,667	2990	unterhalb	2160
2,868	2921				
	2545			2,489	2296
	2410				2202

Tabelle 26. (Figur 10, Kurvengruppe IV.)

HgJ_2-Dampf (ungesättigt); c = 0,003434; d = 6 cm.

log ε	300°	350°	400°	450°	500°	550°	600°
1,265	3750	3821	3879	3917	4033	4119	4155
1,348	3710	3780	3852	3883	3960	4042	4102
1,476	3701	3755	3803	3841	3937	3998	4064
1,770	3585	3636	3694	3735	3795	3866	3903

Tabelle 27. (Figur 10, Kurvengruppe V.)

HgJ_2-Dampf (ungesättigt); c = 0,0021287; d = 2 cm.

log ε	300°	350°	400°	450°	500°	550°	600°	650°	700°
1,951	3560	3598	3640	3670	3728	3764	3800	3870	3896
2,034	3525	3555	3590	3630	3710	3735	3760	3830	3866
2,161	3473	3525	3565	3600	3648	3694	3725	3743	3813
2,458	3385	3424	3454	3491	3591	3555	3573	3598	3632

Tabelle 28. (Figur 9, Kurve 5.)

$K_2[HgJ_4]$ in $CH_3 \cdot CN$; c = 0,01 bis 0,001.

log ε			
1,590	4132		
1,665	4122		
1,789	4097		
2,087	4026		
2,485	3923		
3,087	3758		
3,485	3640		
3,786	3525		
3,910	3463		
3,940	3450		
4,060	3000	Minimum	
4,087	3362	3045	2962
4,109	3300	3067	2925
4,133	3250	3145	2913
4,150	3200	Maximum	
4,158	2910		
4,180	2858		
4,210	2800		
4,240	2740		
4,270	2720		
4,310	2703	2390	Minimum
4,380	2550	Maximum	
4,390	2580	2313	
4,490	2214		

Tabelle 29. (Figur 9, Kurve 6.)

$Cu_2[HgJ_4]$ in $CH_3 \cdot CN$; c = 0,01 bis 0,001.

log ε			
1,590	4250		
1,665	4195		
1,789	4170		
2,087	4094		
2,485	4000		
3,087	3813		
3,485	3695		
3,786	3555		
3,910	3462		
3,940	3415		
4,087	3246		
4,210	3100	2803	2781
4,240	3075	2870	2707
4,309	2983	2947	2651
4,388	2618	2523	2445
4,609	2316		

Tabelle 30.

Dampfdrucke von gesättigtem HgJ_2-Dampf nach Prideaux und Rinse.

T	p	T	p	T	p	T	p
360,5	861	352,5	746	334*	518	277*	146*
358,3	829	352,5	743	332,0	500	276*	142*
358,0	821	352,2	740	327,0	453	272*	128*
357,9	819	351,6	730	325*	430*	266*	108,5*
357,1	809	350,8	720	321*	405*	264*	103,8*
356,8	801	350,5	720	321,0	404	263*	100,1*
356,4	799	350,1	711	316,0	357	260*	93,9*
355,9	790	349,5	703	315*	354*	259*	88,3*
355,3	783	349,3	701	309,5	310	256*	82,6*
355,1	780	349,3	699	307*	300*	255*	79,6*
354,5	770	347*	684*	306*	288*	253*	73,6*
353,7	760	345,2	646	303,7	270	250*	68,1*
353,5	760	344*	638*	301*	257*	249*	65,0*
353,5	758	341,3	598	297,5	232	244*	52,8*
353,0	750	337,0	551	288*	194*	242*	49,2*

Die mit einem * versehenen Werte sind von Rinse.

Dampfdrucke von gesättigtem HgJ_2-Dampf nach Rinse:

T	p	T	p
240	45,8	193	6,6
239	44,3	191	6,1
236	39,3	186	4,8
234	36,2	184	4,4
233	35,1	176	2,8
230	30,1	171	2,1
227	27,4	168	2,0
225	26,4	165	1,6
217	18,0	160	1,2
216	17,5	158	1,0
215	16,5	154	0,8
211	14,5	148	0,6
201	9,5	142	0,4
200	9,0	136	0,3
195	7,2	130	0,2

T in Celsiusgraden, p in mm Hg.

Lebenslauf.

Ich wurde am 5. Mai 1902 in Köln am Rhein geboren. Meine ersten Schuljahre verlebte ich hier und in Essen. Nacheinander besuchte ich die Oberrealschule in Dortmund und in Münster in Westfalen. Ostern 1921 bestand ich das Abitur. Bald darauf ging ich nach Herne, um auf der Zeche Julia ein Jahr als Bergbaubeflissener unter Leitung des Bergamtes tätig zu sein. Infolge der allmählich einsetzenden Verschlechterung der wirtschaftlichen Lage sattelte ich Ostern 1922 um und ging zur Universität Münster, um Naturwissenschaften zu studieren, insbesondere Chemie und Geologie. Das 1. Verbandsexamen machte ich im Dezember 1924, das 2. im Dezember 1926. Am 1. März 1930 bestand ich das Doktorexamen.

Druck:
NORM-DRUCK, BERLIN W 57
B 7 Pallas 6869